BAND 131 JUNI 1953 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Programm der 16. wissenschaftlichen Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft 125

Aus der Kolloidabteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover

Scheele, W. und A. Hartmann, Über die Assoziation von Sulfamiden in Benzol und Naphthalin (mit 4 Abb.) 126

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Ehlers, J. F., Harzbasen bei der Harzbildung aus Phenol und Formaldehyd (mit 14 Abb.) 137

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Ehlers, J. F., Harzbasen bei der Härtung von Phenol-Formaldehyd-Harzen (mit 8 Abb.) 145

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen (Staublabor) (Direktor: Professor Dr. Karl Thomas)

Miller, L., Untersuchungen über den Kanteneinfluß bei der Adsorption an Quarz (mit 3 Abb.) 154

Rust, H. H. (Hamburg), Über den Einfluß des Grenzflächenverhaltens bei der Erzeugung von Schallimpulsen mit ferro-magnetischen Sedimenten (mit 2 Abb.) 158

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro (Brasilien)

Gross, B., Rheologische Verteilungsfunktionen (mit 6 Abb.) 161

Wissenschaftliche Kurzberichte

Katsurai, T. und H. Mikawa, Phasenmikroskopische Studien über das Verhalten von auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmenden Teilchen (mit 4 Abb.) 168

Tagungsberichte

Rüggeberg, H. (Hamburg), Bericht über die Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung vom 21.—23. April 1953 in Detmold 170

Bücherbesprechungen 171

Referate 171

Autorenregister 178

Sachregister 186

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 131 | Juni 1953 | Heft 3

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft e. V. ladet hiermit die Mitglieder der Gesellschaft sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloid-Wissenschaft ein zur

16. wissenschaftlichen Arbeitstagung

(3. Arbeitstagung seit Wiedergründung der Gesellschaft)

Die Tagung wird in ***Hamburg am 19. und 20. September 1953*** *stattfinden, in unmittelbarem zeitlichen Anschluß an die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker.*

Vorläufiges Programm:

H. L. Booij *(Laboratorium voor Medische Chemie der Rijks-Universiteit, Leiden/Niederlande)*
Die Assoziation zwischen Proteinen und Lipoiden und ihre Bedeutung für die biologische Permeabilität

D. Bourgoin und M. Joly *(Institut Pasteur Laboratoire de Chemie Physique, Paris/Frankreich)*
Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung

D. G. Dervichian, M. Joly und R. S. Titchen *(Institut Pasteur Laboratoire de Chemie Physique, Paris/Frankreich)*
Mechanische und optische Untersuchungen über die Struktur kolloider Lösungen

H. Erbring *(Chemische Abteilung Madaus, Köln)*
Zum papierchromatographischen Nachweis pflanzlicher Glykoside

P. Ekwall *(Åbo Akademi, Institutet för fysikalisk kemi, Åbo/Finnland)*
Concentration limits in Association of Colloid Solutions

W. Feitknecht *(Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern/Schweiz)*
Ordnungsvorgänge bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen

E. Gorter *(Universität Leiden/Niederlande)*
Komplexe Verbindungen von Eiweiß mit Heparin und ähnlichen Substanzen

K. Heckmann *(Max-Planck-Institut für physikalische Chemie Berlin-Dahlem)*
Leitfähigkeitsmessungen und Ionenaktivitätsbestimmungen an Elektrolytkolloiden

S. Heller *(Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung, Göttingen)*
Neue Meßmethoden zur Untersuchung monomolekularer Filme

K. Hess *(Technische Hochschule Hannover, Rubi/Oberstdorf)*
Protein, Kleber und Lipoid im Weizenkorn und Mehl (präparative, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen)

E. Jenckel *(Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie, Technische Hochschule, Aachen)*
Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren

J. Kruse *(Phönix Gummiwerke A. G., Hamburg)*
Zum Problem der Ruß-Kautschuk-Mischungen (mit Stereoprojektion)

A. J. P. Martin *(Medical Research Council, National Institute for Medical Research, London/England)*
Gas — Liquid Partition Chromatography

F. H. Müller *(Physikalisch-chemisches Institut, Laboratorium Hochpolymere, Universität Marburg)*
Untersuchungen an monomolekularen Filmen hochpolymerer Substanzen

J. H. Schulman und J. Leja *(Department of Colloid-Science, The University Cambridge/England)*
Molecular Interactions at the Solid — Aqueous Interface, with special reference to the role of frother molecules in flotation

H. Thiele *(Hygienisches Institut der Universität Kiel)*
Versuche zur Synthese mizellarer Strukturen

J. J. W. Verwey *(Philips Research Laboratories Eindhoven/Niederlande)*
Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen

G. Weitzel *(Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung, Göttingen)*
Zusammenhänge zwischen Filmeigenschaften, chemischer Struktur und biologischem Verhalten langkettiger Verbindungen

Die endgültige Reihenfolge der Vorträge wird noch bekanntgegeben. Weitere Vortragsanmeldungen für Kurzvorträge (10 bis 15 Min.) sind zu richten an:

Prof. Dr. Hans Erbring, *Köln-Brück, Wiehlerstr. 7*

Termin der Vortragsanmeldungen: 10. August 1953

KOLLOID-GESELLSCHAFT e. V.

Aus der Kolloidabteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover

Über die Assoziation von Sulfamiden in Benzol und Naphthalin

Von W. Scheele und A. Hartmann

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1953)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung (1) berichteten wir über die Ergebnisse dielektrischer Messungen an den Lösungen von Sulfonamidabkömmlingen speziell in Benzol. Verbindungen mit freiem Wasserstoff am Stickstoff assoziierten unter Momentverringerung; wurde aber sämtlicher Wasserstoff z. B. durch Alkylreste substituiert, dann verschwand das Assoziationsvermögen praktisch vollständig. Einzig das trimere Methylen-p-Toluolsulfamid zeigte, obwohl es über keinen substituierbaren Wasserstoff verfügt, auch eine mit der Konzentration deutlich zunehmende Assoziation, die man wohl auf eine Dipol-Dipolkopplung zurückführen muß, während bei allen anderen Übermoleküle bildenden Sulfamiden Wasserstoffbrückenbindung vorliegen dürfte.

Eine quantitative Auswertung der dielektrischen Meßergebnisse, deren Ziel es sein müßte, Einzelheiten jedenfalls über die Zähligkeit der Übermoleküle in Erfahrung zu bringen, nahmen wir zunächst nicht vor; denn u. E. sollte diese sich besser auf unmittelbare Bestimmungen der Molekulargrößen stützen (2), also z. B. auf kryoskopische oder ebullioskopische Messungen, über die in der vorliegenden Abhandlung berichtet wird.

I.

Die kryoskopischen Untersuchungen (3) mit den Lösungsmitteln Benzol und Naphthalin wurden in an sich bekannter Weise mittels der von Beckmann vorgeschlagenen Versuchseinrichtung, an der nur einige geringfügige, indessen zweckmäßige Ergänzungen vorgenommen wurden, ausgeführt.

Um bei den Messungen in Benzol, bei dessen Gefriertemperatur die Löslichkeit der hier in Frage stehenden Verbindungen relativ gering ist, eine hohe Genauigkeit zu erreichen, wurde ein Beckmann-Thermometer mit einer $^1/_{500}$ Gradeinteilung (0,0002 Grad konnten noch geschätzt werden) benutzt, während bei den Untersuchungen in gefrierendem Naphthalin wegen der unter diesen Bedingungen weit besseren Löslichkeit der Sulfamide ein Thermometer mit einer $^1/_{100}$ Gradeinteilung ausreichend war. Die Thermometer wurden — falls nicht in Gebrauch — stets bei der Schmelztemperatur des betreffenden Lösungsmittels aufbewahrt, um die thermischen Nachwirkungen des Glases auszuschalten. Vor Durchführung einer jeden Meßreihe wurde der Gefrierpunkt des Lösungsmittels wiederholt gemessen; erst wenn er konstant war, wurde mit dem Eintragen der zu untersuchenden Substanz begonnen. Es wurde ferner darauf geachtet, daß die Unterkühlung in jedem Falle möglichst gleich war; bei den Messungen in Benzol z. B. schwankte sie zwischen 0,18 und 0,28°. Die Differenz Δt der am Thermometer jeweils abgelesenen maximalen Temperaturen des gefrierenden Lösungsmittels und der gefrierenden Lösung wurde nach Anbringen der Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden in die Raoultsche Gleichung [1]

$$M = \frac{\Delta t_0 \cdot m}{\Delta t \cdot L} \qquad [1]$$

eingesetzt (Δt_0 = molare Gefrierpunktserniedrigung der Lösungsmittel $-5{,}07°$ für Benzol und 6,9° für Naphthalin —, m = Einwaage der Substanz in Gramm, L = Einwaage des Lösungsmittels in Kilogramm und M = Molekulargewicht der gelösten Verbindung).

Wegen des Temperaturganges der gefrierenden Lösungen und weil ihre Gefriertemperaturen nur selten mit der Konvergenztemperatur (4) des Apparates übereinstimmen, sind die mit [1] unter Einsetzen von Δt errechneten Molekulargewichte noch mit einem Fehler behaftet. Um ihn auszuschalten, wurde eine Eichung mit Triphenylmethan vorgenommen, von dem bekannt ist, daß es bis zu Konzentrationen von 0,8 Mol/kg in siedendem (5) und von 0,04 Mol/kg in gefrierendem Benzol (6) das theoretische Molgewicht besitzt. Es durfte daher wohl angenommen werden, daß es sich bei den kryoskopischen Messungen in Benzol auch noch in 0,1-molarer Lösung normal verhalten wird.

Zur Durchführung ebullioskopischer Messungen, die wegen des lästigen Schäumens mancher Sulfonamidlösungen nur in einigen Fällen vorgenommen werden konnten, wurde eine von Wolf und Metzger (7) entwickelte Apparatur verwendet.

Sie besteht aus zwei völlig gleichen, gläsernen Siedegefäßen, die in je einem elektrisch beheizten Aluminiumblock stehen. Das eine Gefäß wurde mit dem reinen Lösungsmittel (Benzol), das andere mit der zu untersuchenden Lösung beschickt. Die Differenz der Siedetemperaturen wurde mittels einer Thermosäule, bestehend aus fünf hintereinander geschalteten Kupfer-Konstantan-Thermoelementen, gemessen, die jeweils erzeugte Thermospannung mit einem hochempfindlichen Spiegelgalvanometer bestimmt. Die Empfindlichkeit des Meßinstrumentes war dabei so eingestellt, daß 100 mm seiner Skala einer 0,0175-molaren Lösung des Triphenylmethans entsprachen. Bei einer Ablesegenauigkeit von 0,5 mm und der molaren Siedepunktserhöhung des Benzols von 2,6° C wurden daher noch $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ Grad erfaßt. Es war auf diese Weise möglich, die Skala des Spiegelgalvanometers mit Hilfe der Mes-

sungen an Triphenylmethan direkt in Molen osmotisch wirksamer „physikalischer" Moleküle pro Liter zu eichen.

Zur Ergänzung der unter Atmosphärendruck durchgeführten ebullioskopischen Messungen wurden die Assoziationskurven beim Benzamid und Benzolsulf-p-Toluidid auch unter vermindertem Druck in Benzol, nämlich bei 225 mm Hg, entsprechend einer Siedetemperatur von 45°, aufgenommen.

Ein Manostat fand hierbei Verwendung. Die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers wurde bei diesen Untersuchungen erhöht. 100 mm der Skala entsprachen einer 0,010-molaren Lösung von Triphenylmethan. Da die molare Siedepunktserhöhung des Benzols für 45° sich zu 2,1° C/Mol berechnet, waren 0,5 mm der Skala einer Temperaturdifferenz von $1{,}05 \cdot 10^{-4}$° C äquivalent (8).

II.

Nach der Auffassung von Wolf (9) stellt sich bei der Assoziation ein Gleichgewicht zwischen Einermolekeln und definierten, stöchiometrisch zusammengesetzten Übermolekülen ein. Wenn das zutrifft, muß der als „mittlere Zähligkeit" definierte Quotient $\bar{f}$ aus gefundenem und theoretischem Molekulargewicht

$$\bar{f} = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}} \qquad [2]$$

mit der Konzentration einen durch das Massenwirkungsgesetz wiedergebbaren Gang zeigen. Daß die Assoziation tatsächlich durch derartige Ansätze beschrieben werden kann, ist vielfach nachgewiesen und besonders eindrucksvoll von Kempter und Mecke (10) an Lösungen des Phenols in Tetrachlorkohlenstoff sowie von Wolf und Mitarbeitern (11) u. a. an einigen Mono- und Dicarbonsäuren in benzolischer Lösung gezeigt worden. Derartige Untersuchungen haben auch ergeben, daß vorwiegend zwei Arten der Assoziation beobachtet werden, nämlich die Bildung von Übermolekülen nur einer einzigen Zähligkeit sowie die Assoziation zu Übermolekülen vieler und gleichzeitig höherer Zähligkeiten. Im letzten Falle hat sich die Gleichgewichtskonstante, die dem Vorgang der Anlagerung jeweils eines Einermoleküls an einen bereits bestehenden Molekülkomplex zugeordnet werden muß, als von dessen Größe unabhängig erwiesen, d. h. die bei Eintritt eines Einermoleküls in ein Assoziat frei werdende Energie ist von dessen Größe unabhängig (Kettenassoziation mit wiederholbarem Schritt).

Es sei n_o die durch die Einwaage und das Molekulargewicht gegebene Konzentration der „chemischen" Moleküle, n_1, n_2, n_3 usw. die der Einer-, Zweier-, Dreier- usw. Moleküle und n die Anzahl aller osmotisch wirksamen „physikalischen" Moleküle. Mit diesen Bezeichnungen ergibt sich für die Assoziation zu Zweiermolekeln (12) —— $n_o = n_1 + 2\,n_2$; $n = n_1 + n_2$; $2\,n = n_o + n_1$ und $\bar{f} = n_o/n = 2\,n_o/n_2 + n_1 = n_1 + 2\,n_2/n_1 + n_2$ sowie $n_1 = n_o\,(2 - \bar{f})/\bar{f}$ und $n_2 = n_1/K_{12}$ ——

$$\bar{f} = \frac{n_1 + 2 \cdot \dfrac{n_1^2}{K_{12}}}{n_1 + \dfrac{n_1^2}{K_{12}}}$$

Daraus erhält man endlich für die Gleichgewichtskonstante

$$K_{12} = \frac{n_1\,(2 - \bar{f})}{(\bar{f} - 1)} = \frac{n_o \cdot (2 - \bar{f})^2}{\bar{f}\,(\bar{f} - 1)} \qquad [3]$$

Bilden sich indessen Übermoleküle vieler und auch höherer Zähligkeiten, so hat man die Folge

$$n_2 = \frac{n_1^2}{K_{12}}\,;\; n_3 = \frac{n_2 \cdot n_1}{K_{23}}\,;\; n_4 = \frac{n_3 \cdot n_1}{K_{34}}\,;\ldots$$

und mit

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \ldots K_{(x-1)x}$$

$$n_2 = \frac{n_1^2}{K_{(x-1)\,x}}\,;\; n_3 = \frac{n_1^3}{K^2_{(x-1)x}}\,;\; n_4 = \frac{n_1^4}{K^3_{(x-1)x}}\,;\ldots$$

Für die mittlere Zähligkeit ergibt sich daher

$$\bar{f} = \frac{n_o}{n} = \frac{n_1 + 2\,n_2 + 3\,n_3 \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 \ldots} = \frac{1 + 2\,\dfrac{n_1}{K_{(x-1)x}} + 3\left(\dfrac{n_1}{K_{(x-1)x}}\right)^2 + 4\left(\dfrac{n_1}{K_{(x-1)\,x}}\right)^3 + \ldots}{1 + \dfrac{n_1}{K_{(x-1)\,x}} + \left(\dfrac{n_1}{K_{(x-1)\,x}}\right)^2 + \left(\dfrac{n_1}{K_{(x-1)\,x}}\right)^3 + \ldots}$$

und daraus

$$\bar{f} = \frac{1}{\left(1 - \dfrac{n_1}{K_{(x-1)x}}\right)} \qquad [4]$$

so daß

$$K_{(x-1)x} = \frac{\bar{f} \cdot n_1}{(\bar{f} - 1)} \qquad [5]$$

Aus

$$n_o = n_1 + 2\,n_2 + 3\,n_3 + \ldots =$$

$$= n_1 + 2 \cdot \frac{n_1^2}{K_{(x-1)x}} + 3 \cdot \frac{n_1^3}{K^2_{(x-1)x}} + \ldots$$

$$= n_1 \frac{1}{\left(1 - \dfrac{n_1}{K_{(x-1)x}}\right)^2}$$

folgt unter Berücksichtigung von [4]

$$\bar{f}^2 = \frac{n_0}{n_1} \text{ und } n_1 = \frac{n_0}{\bar{f}^2}$$

Dieses in [5] eingesetzt, liefert endlich für die Gleichgewichtskonstante

$$K_{(x-1)x} = \frac{n_0}{\bar{f}(\bar{f}-1)} \qquad [6]$$

Tabelle 1
Kryoskopische Messungen in Benzol

Konzentration in Mol/kg	Mittlere Zähligkeit f	Konzentration in Mol/kg	Mittlere Zähligkeit f
$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_6H_4-CH_3$		$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-CH_3$	
p-Toluolsulftoluidid		Benzolsulf-p-toluidid	
0,01338	1,154	0,01044	1,092
0,0230	1,188	0,00511	1,076
0,02847	1,217	0,0137	1,169
0,00555	1,090	0,0222	1,256
0,01073	1,113	0,0342	1,312
0,01814	1,163	0,0343	1,312
0,03135	1,211	0,0550	1,302
0,00598	1,174	0,00518	1,364
0,01067	1,185	0,0434	0,983
0,0153	1,210	0,0499	1,295
0,02002	1,249	0,01328	1,303
		0,02384	1,160
		0,03287	1,219
		0,0560	1,266
			1,336
$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_6H_5$		$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_5$	
p-Toluolsulfanilid		Benzolsulfanilid	
0,0104	1,172		
0,0301	1,206		
0,03005	1,212		
0,004065	1,085	0,01213	1,141
0,02346	1,207	0,02995	1,224
0,0419	1,275	0,05125	1,288
0,03754	1,247	0,0412	1,317
0,00837	1,144	0,0829	1,440
0,0143	1,176	0,1072	1,497
0,0197	1,195	0,00584	1,099
0,0256	1,168	0,01936	1,146
0,0505	1,326	0,0643	1,345
0,0657	1,383		
0,0778	1,408		
0,0894	1,437		
$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-NO_2$		$C_{10}H_7-SO_2-NH-C_6H_4-NO_2$	
Benzolsulf-o-nitranilid		α-Naphthalinsulf-o-nitranilid	
0,00958	0,947	0,00772	0,982
0,0345	1,055	0,0297	1,049
0,0577	1,081	0,0464	1,065
0,0146	1,020	0,0394	1,064
0,0250	1,010	0,0596	1,086
0,00670	1,022	0,0596	1,087
0,01157	1,020	0,00525	1,012
0,0492	1,096	0,01097	1,000
0,0868	1,112	0,01572	1,003
0,1101	1,136		
$C_{10}H_7-SO_2-NH-C_{10}H_7$		$C_6H_5-SO_2-N(CH_3)-C_6H_5$	
α-Naphthalinsulf-α-naphthylamid		Benzolsulfmethylanilid	
0,00616	1,029	0,00835	1,042
0,01058	1,115	0,0212	1,051
0,01661	1,100	0,0354	1,038
0,0266	1,127	0,0484	1,015
0,00618	1,041	0,0844	1,011
0,02151	1,089	0,0986	1,028
0,0326	1,090	0,01358	0,956
0,0356	1,104	0,0541	1,009
0,0377	1,090	0,0678	1,022
0,00888	1,000		
0,01357	1,035		
0,02984	1,100		
0,02147	1,089		
$CH_3-C_6H_4-SO_2-N(CH_3)-C_6H_5$		$C_6H_5-SO_2-N(C_6H_5)_2$	
p-Toluolsulfmethylanilid		Benzolsulfdiphenylamid	
0,00687	1,040	0,009075	1,034
0,0299	1,040	0,03077	1,032
0,0515	1,049	0,05425	1,048
0,0397	1,032	0,00830	0,944
0,0819	1,069	0,0210	0,996
0,0995	1,069	0,0633	1,032
0,00993	1,006	0,0406	0,948
0,0185	1,005	0,0799	1,040
0,0654	1,052	0,1069	1,044
		0,00708	0,979
		0,01676	0,907
		0,03923	0,969
$CH_3-C_6H_4-SO_2-N=(C_6H_5)_2$		$C_{10}H_7-SO_2-N(CH_3)-C_6H_5$	
p-Toluolsulfdiphenylamid		α-Naphthalinsulfmethylanilid	
0,00963	0,978	0,00764	0,973
0,02175	0,953	0,0167	1,000
0,04615	0,984	0,03426	1,003
0,0529	1,058	0,0431	1,006
0,0858	1,054	0,0516	1,020
0,1007	1,066	0,00780	0,977
0,00763	1,008	0,0271	1,002
0,01903	1,023	0,0701	1,036
0,03405	1,025	0,0880	1,055
0,0689	1,055	0,1092	1,053
		0,1092	1,042
$C_{10}H_7-SO_2-N=(C_6H_5)_2$			
α-Naphthalinsulfdiphenylamid			
0,00523	1,021		
0,00973	1,032		
0,02145	1,055		
0,0283	1,061		
0,03527	1,041		
0,0153	1,021		
0,0494	1,033		
0,0642	1,018		
0,0773	1,031		
0,0897	1,037		

Man muß bei Anwendung der Gleichungen [3] und [6] darauf achten, daß die durch sie dargestellten Funktionen um so ähnlicher werden, je mehr sich die mittlere Zähligkeit dem Werte 1 nähert, so daß also bei geringer Assoziation der Assoziationstyp nur schwierig zu erkennen ist (13).

III.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 (kryoskopische Messungen in Benzol), 2 (kryoskopische Messungen in Naphthalin) und 3 (ebullioskopische Messungen in Benzol) wiedergegeben. Aufgeführt sind freilich nur die für Rechnungen erforderlichen molaren Konzentrationen sowie die mittlere Zähligkeit $\bar{f}$. Die mittels [3] oder [6]

Tabelle 2

Kryoskopische Messungen in Naphthalin

Konzentration in Mol/l	Mittlere Zähligkeit f	Konzentration in Mol/l	Mittlere Zähligkeit f
$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_5$		$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_6H_5$	
Benzolsulfanilid		p-Toluolsulfanilid	
0,01996	1,020	0,00940	0,954
0,0318	1,063	0,02586	1,017
0,0519	1,080	0,0367	1,033
0,0789	1,106	0,0619	1,052
0,1177	1,142	0,0788	1,095
0,1602	1,179	0,0935	1,106
0,2012	1,205	0,01162	0,929
0,2467	1,237	0,0488	1,072
0,2956	1,269	0,1101	1,115
0,3415	1,299	0,1325	1,141
0,3880	1,324	0,1560	1,135
0,428	1,347	0,1903	1,220
		0,2290	1,235
$C_{10}H_7-SO_2-NH-C_6H_5$		0,2875	1,274
α-Naphthalinsulfanilid		0,350	1,311
0,0203	0,971	0,4235	1,350
0,0363	0,997	0,4925	1,384
0,0538	1,030	0,01948	1,003
0,0730	1,063	0,0320	1,036
0,0912	1,065	0,05175	1,066
0,1140	1,090	0,0710	1,105
0,1385	1,106	0,0922	1,142
0,1643	1,125	0,1192	1,149
0,2065	1,167	0,1518	1,190
0,2560	1,194	$CH_3-C_6H_5-SO_2-NH_2$	
0,3020	1,221	p-Toluolsulfamid	
0,3455	1,246	0,02133	1,034
0,3866	1,270	0,05105	1,085
0,4345	1,290	0,0856	1,171
0,01937	1,061	0,1169	1,236
0,02928	1,062	0,1432	1,287
0,0493	1,078	0,1670	1,324
0,0799	1,093	0,2200	1,405
0,1188	1,113	0,2645	1,483
0,1607	1,147	0,305	1,546
$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-CH_3$		$C_{10}H_7-SO_2-NH-C_{10}H_7$	
Benzolsulf-p-toluidid		α-Naphthalinsulf-α-naphthylamid	
0,0211	1,039	0,01883	1,015
0,0312	1,039	0,03040	1,013
0,0521	1,075	0,0541	1,029
0,0836	1,109	0,0845	1,063
0,1220	1,135	0,1237	1,078
0,1627	1,173	0,1650	1,102
0,2040	1,197	0,2064	1,134
0,2520	1,223	0,2527	1,148
0,2935	1,251	0,2990	1,170
0,3766	1,298	0,3380	1,186
0,4200	1,317	0,3755	1,195
		0,4145	1,215
$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-(CH_2)_6-NH-SO_2-C_6H_4-CH_3$		$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_{16}H_7$	
Di-p-toluolsulfhexamethylendiamid		p-Toluolsulf-α-naphthylamid	
0,01937	1,096	0,01536	1,014
0,03008	1,161	0,03274	1,064
0,05415	1,245	0,0504	1,088
0,0725	1,328	0,0716	1,069
0,0936	1,398	0,0912	1,079
0,1132	1,454	0,1141	1,096
		0,1449	1,108
$C_6H_5-SO_2-NH-C_{10}H_7$		0,1763	1,131
Benzolsulf-α-naphthylamid		0,232	1,165
0,01673	1,044	0,272	1,184
0,03030	1,025	0,318	1,216
0,0525	1,044	0,360	1,223
0,0716	1,051	0,403	1,244
0,0915	1,069	0,435	1,252
0,1397	1,108	$C_6H_5-SO_2-NH_2$	
0,1915	1,144	Benzolsulfamid	
0,241	1,175	0,0195	1,104
0,290	1,204	0,0434	1,110
0,3365	1,216	0,0702	1,157
0,377	1,235	0,0958	1,166
$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-NO_2$		$C_{10}H_7-SO_2-NH-C_6H_4-NO_2$	
Benzolsulf-o-nitranilid		α-Naphthalinsulf-o-nitranilid	
0,01683	1,059	0,01448	0,976
0,03277	1,035	0,02806	0,973
0,05725	1,034	0,04930	0,999
0,0810	1,036	0,06895	1,006
0,1070	1,035	0,09135	1,019
0,1335	1,056	0,1251	1,016
0,1641	1,065	0,1589	1,030
0,2030	1,072	0,2040	1,034
0,2450	1,078	0,244	1,042
0,2865	1,085	0,279	1,048
0,3295	1,092	0,3177	1,059
0,3754	1,101	0,3565	1,065

Konzentration in Mol/kg	Mittlere Zähligkeit f	Konzentration in Mol/kg	Mittlere Zähligkeit f
$[CH_3-C_6H_4-N=CH_2]_3$		$C_6H_4=(SO_2-NH-C_6H_4-CH_3)_2$	
Trim. N-Methylen-p-toluolsulfamid		Benzol-1,3-disulfmethylanilid	
0,01085	1,010	0,0206	0,978
0,0536	1,014	0,0289	1,023
0,1005	1,040	0,0500	1,014
0,1265	1,035	0,0809	1,020
0,1597	1,060	0,1205	1,019
0,1940	1,076	0,1593	1,021
0,01575	0,901	0,2033	1,035
0,02604	1,013	0,2352	1,038
0,0383	0,978	0,2707	1,040
0,0647	1,014	0,3086	1,044
0,0806	1,025	0,3400	1,045
0,1624	1,064		
0,2333	1,085	$C_6H_5-CO-NH_2$	
0,2705	1,088	Benzamid	
0,3085	1,093		
0,3485	1,102	0,01847	0,999
0,3920	1,111	0,0385	1,101
		0,0584	1,111
		0,0797	1,135
		0,1037	1,175
		0,1293	1,222
		0,1778	1,310
		0,2245	1,375
		0,273	1,435
		0,320	1,496
		0,366	1,570
		0,4165	1,626
		0,468	1,686
$C_6H_4=(SO_2-NH-C_6H_5)_2$		$C_6H_5-CO-NH-C_6H_5$	
Benzol-1,3-disulfanilid		Benzanilid	
0,0464	1,210	0,01733	1,006
0,0570	1,238	0,03465	1,063
0,0661	1,289	0,0519	1,049
0,0803	1,330	0,0701	1,065
0,0953	1,379	0,0890	1,063
0,1147	1,446	0,1142	1,085
0,1466	1,520	0,1387	1,087
0,01223	1,014	0,1742	1,119
0,01740	1,075	0,2153	1,152
0,02384	1,094	0,2566	1,173
0,0299	1,086	0,2983	1,213
0,1758	1,600	0,3370	1,225
0,215	1,675	0,3550	1,233

aus diesen Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten (für n sind jeweils die Konzentrationen in Molen pro Liter einzusetzen) findet man in Tabelle 4. Zur Illustration der vorgefundenen Verhältnisse sind einige Versuchsergebnisse auch graphisch dargestellt. Abb. 1 und 2 (Ordinate: mittlere Zähligkeit $\bar{f}$, Abszisse: Konzentration in Mol/kg Lösungsmittel) zeigen die Assoziationskurven des Benzolsulfanilids, des p-Toluolsulfanilids und des Benzolsulf-p-Toluidids in gefrierendem Benzol (Abb. 1) und in gefrierendem Naphthalin (Abb. 2).

Tabelle 3

Ebullioskopische Messungen in Benzol bei 80° C

Konzentration in Mol/l	Mittlere Zähligkeit f	Konzentration in Mol/l	Mittlere Zähligkeit f
$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_6H_5$		$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_5$	
p-Toluolsulfanilid		Benzolsulfanilid	
0,00903	1,054	0,00974	1,038
0,01670	1,055	0,01817	1,138
0,02343	1,045	0,02583	1,108
0,03226	1,046	0,0403	1,074
0,04080	1,040	0,0482	1,075
0,0511	1,075	0,0582	1,104
0,0612	1,117	0,0683	1,120
0,0732	1,082	0,0774	1,118
0,0839	1,115	0,0882	1,110
0,0955	1,120	0,0992	1,115
0,1070	1,140	0,1105	1,125
0,00931	1,009	0,1247	1,155
0,01648	1,036	0,00808	1,090
0,02472	1,035	0,01435	1,092
0,0326	1,020	0,02125	1,096
0,0415	1,034	0,02962	1,090
0,0501	1,048	0,0379	1,080
0,0593	1,070	0,0465	1,085
0,0694	1,096	0,0559	1,104
0,0804	1,094	0,0670	1,131
0,0914	1,087	0,0789	1,125
0,1030	1,091	0,0912	1,106
		0,1053	1,113
$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-CH_3$		$C_6H_5-CO-NH_2$	
Benzolsulf-p-toluidid		Benzamid	
0,00925	1,004	0,00845	1,025
0,01656	1,031	0,01663	1,041
0,02373	1,057	0,0264	1,060
0,03115	1,067	0,0372	1,106
0,0395	1,075	0,0482	1,150
0,0479	1,082	0,0595	1,186
0,0574	1,084	0,0703	1,209
0,0659	1,115	0,0833	1,216
0,0759	1,134	0,1002	1,250
0,0858	1,137	0,1150	1,312
0,0974	1,158	0,1308	1,377
0,1073	1,179	0,1445	1,425
0,1182	1,200		
0,1322	1,226		
$CH_3-C_6H_4-SO_2-N-(CH_3)-C_6H_5$		$C_6H_5-CO-NH-C_6H_5$	
p-Toluolsulfmethylanilid		Benzanilid	
0,00798	1,040	0,00864	1,060
0,01478	1,025	0,01672	1,040
0,02214	1,030	0,02585	1,035
0,02965	1,015	0,03334	1,030
0,0369	1,015	0,04175	1,048
0,0451	1,014	0,0509	1,050
0,0537	1,008	0,0610	1,055
0,0639	1,027	0,0732	1,078
0,0753	1,022	0,0845	1,105
0,0871	1,025	0,0954	1,116
0,0991	1,045	0,1068	1,140
0,1066	1,064	0,1168	1,165

Konzentration in Mol/kg	Mittlere Zähligkeit f	Konzentration in Mol/kg	Mittlere Zähligkeit f
$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-NO_2$		$C_6H_5-CO-NH_2$	
Benzolsulf-o-nitranilid		Benzamid*)	
0,00895	1,110	0,00973	1,160
0,01536	1,007	0,01877	1,285
0,02273	0,980	0,02706	1,360
0,02986	0,976	0,03760	1,390
0,0383	0,976	0,0487	1,475
0,0456	1,002	0,0610	1,450
0,0541	1,014	0,0746	1,700
0,0631	1,000		
0,0723	0,977		
$C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-CH_3$*)			
Benzolsulf-p-toluidid			
0,00649	1,020		
0,01294	1,007		
0,01905	1,026		
0,02605	1,074		
0,0337	1,090		
0,0425	1,114		
0,0515	1,124		
0,0597	1,114		
0,0700	1,180		
0,0799	1,215		

*) Die Messungen an Benzamid und Benzolsulf-p-toluidid wurden bei 45° C durchgeführt.

Die Abb. 3 gibt die nämlichen Verhältnisse für Benzol-1,3-Disulfanilid, Benzamid und Benzanilid in Naphthalin wieder. Alle Kurven zeigen — besonders im Bereich kleiner Konzentrationen — eine mehr oder weniger

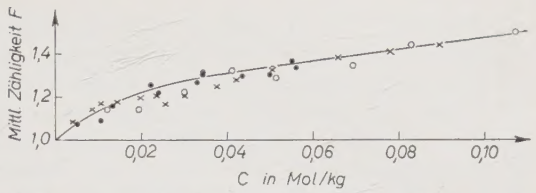


Abb. 1. Assoziationskurven des Benzolsulfanilids, des p-Toluolsulfanilids und des Benzolsulf-p-Toluidids in Benzol bei 5° C (kryoskopische Messungen)

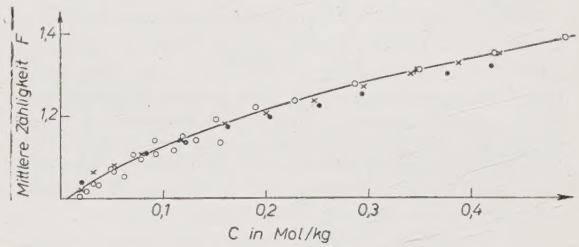


Abb. 2. Assoziationskurven des Benzolsulfanilids, des p-Toluolsulfanilids und des Benzolsulf-p-Toluidids in Naphthalin bei 80° C (kryoskopische Messungen)

ausgeprägte Krümmung gegen die Ordinate und schneiden diese für $c = 0$ bei $\bar{f} = 1$.

Das von H. O. Chaplin und L. Hunter (14) mitgeteilte Ergebnis, wonach die mittleren Zähligkeiten bei hohen Verdünnungen zuweilen kleiner als 1 sind und besondere Verhältnisse in den Lösungen anzeigen, konnten wir in keinem Falle bestätigen, wie überhaupt das von diesen Au-

Tabelle 4

Die Assoziationsgleichgewichtskonstanten K_{12} bzw. $K_{(x-1)x}$

Die untersuchten Substanzen		in Benzol bei 5° C	in Benzol bei 45° C	in Benzol bei 80° C	in Naphthalin bei 80° C	
Benzolsulfanilid	K_{12} nach Gleichung (3)	0,045	—	0,45	0,45	
Benzolsulf-p-toluidid		0,045	—	0,45	0,50	
p-Toluolsulfanilid		0,045	—	0,45	0,45	
p-Toluolsulf-p-toluidid		0,045	—	—	—	
α-Naphthalinsulfanilid		—	—	—	0,63	
Benzolsulf-α-naphthylamid		zu geringe Löslichkeit in Benzol			0,80	
p-Toluolsulf-α-naphthylamid		—	—	—	0,80	
α-Naphthalinsulf-α-naphthylamid		0,18	—	—	1,1	
Benzolsulf-o-nitranilid		0,55	—	—	2,8	
α-Naphthalinsulf-o-nitranilid		0,55	—	—	4,1	
Benzolsulfmethylanilid		—	—	—	—	assoziieren nicht
p-Toluolsulfmethylanilid		—	—	—	—	
α-Naphthalinsulfmethylanilid		—	—	—	—	
Benzolsulfdiphenylamid		—	—	—	—	
p-Toluolsulfdiphenylamid		—	—	—	—	
α-Naphthalinsulfdiphenylamid		—	—	—	—	
Benzol-1,3-disulfdimethylanilid		—	—	—	—	
Trim. N-Methylen-p-toluolsulfamid		—	—	—	2,5	
Benzol-1,3-disulfanilid	$K_{(x-1)x}$ nach Gleichg. (6)	—	—	—	0,185	
Di-p-toluolsulfhexamethylendiamid		—	—	—	0,170	
Benzolsulfamid		—	—	—	0,38	
p-Toluolsulfamid		—	—	—	0,38	
Benzamid		—	—	0,29	0,43	
Benzanilid		—	—	0,70	1,20	

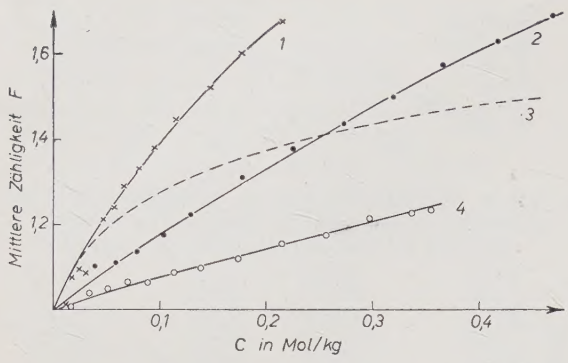


Abb. 3. Assoziationskurven des Benzol-1,3-Disulfanilids (1), des Benzamids (2) und des Benzanilids (4) in Naphthalin bei 80° C (kryoskopische Messungen). Die gestrichelte Kurve 3 ist die unter der Annahme der Bildung von Doppelmolekülen nach Gleichung [3] berechnete des Benzamids.

toren auch für einige der von uns untersuchten Verbindungen (Benzolsulfanilid, p-Toluolsulfanilid, Benzolsulf-p-Toluidid und p-Toluolsulf-p-Toluidid) mitgeteilte Zahlenmaterial zuweilen ganz erhebliche Abweichungen von unseren Resultaten zeigt und mit Sicherheit auf fehlerhaften Messungen beruht.

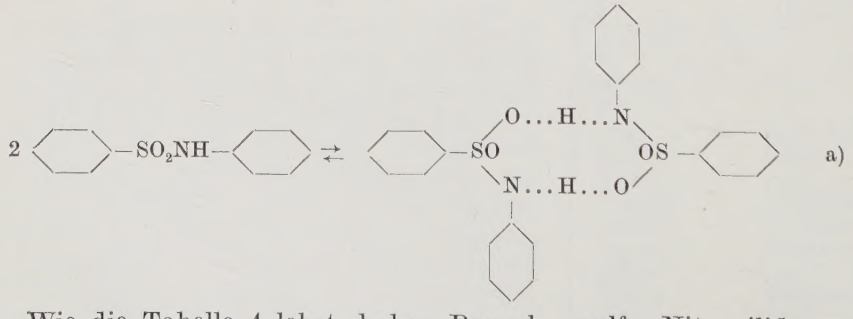
Die Abb. 1 und 2 zeigen nun sehr schön, daß die Assoziationskurven $\bar{f} = \varphi(c)$ für Benzolsulfanilid, p-Toluolsulfanilid und Benzolsulf- p- Toluidid (p-Toluolsulf- p-Toluidid gehört auch dazu) praktisch identisch sind, und zwar sowohl für Lösungen in gefrierendem Benzol als auch Naphthalin. Das deutet abermals darauf hin, daß für die Assoziation lediglich die —SO_2NH-Gruppen verantwortlich sind, was sich auch schon aus den dielektrischen Untersuchungen ableiten ließ (15).

Die Assoziation kann in diesen Fällen durch die Gleichung [3] beschrieben werden. Es werden also nur Zweiermoleküle gebildet, die mit Einermolekülen im Gleichgewicht stehen:

benzolischer Lösung bei 5° C und 80° C sowie in Naphthalin jeweils gleiche Gleichgewichtskonstanten. Überdies sind die Konstanten in Benzol und Naphthalin bei 80° C einander gleich; denn unter Zugrundelegen der für die Lösungen in gefrierendem Naphthalin berechneten Gleichgewichtskonstanten lassen sich die in siedendem Benzol ergebenden Assoziationskurven berechnen, so daß man folgern darf, daß die Verhältnisse in beiden Lösungsmitteln selbst quantitativ nicht unterschiedlich sind. Entsprechend der bei höheren Temperaturen verminderten Assoziation sind die Konstanten in Benzol sowie Naphthalin bei 80° C um eine Zehnerpotenz größer als in Benzol bei 5° C.

Die Assoziation ist deutlich verringert, wenn man in diesen Verbindungen den Benzolring durch den des Naphthalins ersetzt. α-Naphthalinsulfanilid, Benzolsulf-α-Naphthylamid und p-Toluolsulf-α-Naphtylamid, die wegen zu geringer Löslichkeit in Benzol bei 5° C nur in Naphthalin untersucht wurden und ebenfalls ausschließlich Zweiermoleküle bilden, ergeben — verglichen mit den Homologen des Benzols — deutlich erhöhte Gleichgewichtskonstanten (K_{12} = 0,63; 0,80 bzw. 0,80). Noch ausgeprägter ist der Einfluß des Naphthalinringes auf die Assoziation des α-Naphthalinsulf-α-Naphthylamids, dessen benzolische Lösung bei 5° C eine Gleichgewichtskonstante von 0,18 und in Naphthalin bei 80° C von 1,1 liefert. Man kann annehmen, daß dieses Ergebnis eine Folge des größeren Raumbedarfs des Naphthalinringes ist, der eine Annäherung der Sulfamidgruppen erschwert (Abschirmung der —SO_2NH-Gruppen).

Führt man in o-Stellung zur Sulfamidogruppe eine Nitrogruppe ein, so nimmt die Assoziation noch bedeutend mehr ab, wie die Gleichgewichtskonstanten des Benzol-



a)

Wie die Tabelle 4 lehrt, haben Benzolsulfanilid, p-Toluolsulfanilid, Benzolsulf-p-Toluidid und p-Toluolsulf-p-Toluidid in

sulf-o-Nitranilids und des α-Naphthalinsulf-o-Nitranilids für Lösungen in Benzol bei 5° C und Naphthalin bei 80° C zeigen

Diese entassoziierende Wirkung o-ständiger Nitrogruppen wurde bereits von K. v. Auwers (16) bei Phenolen und aromatischen Carbonsäureamiden beobachtet. Nach unserer heutigen Kenntnis über die Bildung von Wasserstoffbrücken hat man z. B. im o-Nitranilin eine solche Bindung zwischen der Nitrogruppe und einem Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe unter Aufrichtung eines Sechsringes anzunehmen (17). Weil nun die Assoziation der beiden untersuchten Derivate des o-Nitranilins wesentlich geringer ist als die der Abkömmlinge des Anilins (z. B. Benzolsulf-anilid), muß man folgern, daß das Sulfonamidmolekül seine Fähigkeit zur intermolekularen Wechselwirkung durch die Bildung einer Chelatbindung zwischen dem Wasserstoffatom der $-SO_2-NH$-Gruppe und der Nitrogruppe weitgehend verliert. Man kann diesen Sachverhalt als weiteren experimentellen Hinweis auf die Existenz von Wasserstoffbrükken in den Assoziaten der Sulfonamide ansehen; denn ein Wasserstoffatom kann nicht gleichzeitig die Aufrichtung zweier Wasserstoffbrücken bewirken, und die intramolekulare Wasserstoffbrücke dürfte vor der intermolekularen vorzüglich in verdünnter Lösung und wegen ihrer räumlichen Begünstigung den Vorrang haben, sofern nur die energetischen Verhältnisse das zulassen. In den Lösungen der erwähnten Verbindungen wird sich daher ein Gleichgewicht zwischen intermolekularen Wasserstoffbrücken, die zur Bildung von Übermolekülen — und zwar im vorliegenden Falle von Zweiermolekülen — Anlaß geben, und intramolekularen Wasserstoffbrücken, die die Assoziation zurückdrängen, einstellen. Im übrigen darf man vielleicht auch bei den Nitroderivaten einen Einfluß des Naphthalinringes auf die Assoziation erkennen ($K_{12} = 2{,}8$ für Benzolsulf-o-Nitranilid und $K_{12} = 4{,}8$ für α-Naphthalinsulf-o-Nitranilid in Lösung von Naphthalin), wobei freilich berücksichtigt werden muß, daß trotz des verhältnismäßig großen Unterschiedes der Gleichgewichtskonstanten wegen ihrer vergleichsweise hohen Werte die Assoziationskurven selber nur wenig voneinander abweichen.

Es sei darauf hingewiesen, daß beim Benzolsulf-o-Nitranilid und α-Naphthalinsulf-o-Nitranilid sowie beim α-Naphthalinsulf-α-Naphthylamid einerseits wegen der relativ geringen Löslichkeit dieser Verbindungen, andererseits aber auch wegen ihrer nur kleinen mittleren Zähligkeiten nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob zur Beschreibung der Assoziationskurven Gleichung [3] oder [6] anzuwenden ist. Da nun aber nicht zu erwarten ist, daß der Assoziationsmechanismus dieser Stoffe ein anderer ist als der der oben besprochenen Anilide und Toluidide, wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten dieser Stoffe auch mittels [3] berechnet.

Die N-disubstituierten Verbindungen zeigen kaum eine Assoziation. Doch ist darauf hinzuweisen, daß die ermittelten mittleren Zähligkeiten zwar stets nahe bei 1,0 liegen, diesen Wert aber eher unter- als überschreiten. Da aber die Schwankungen sicherlich innerhalb der Fehlergrenze liegen, ist es schwierig zu entscheiden, ob eine Bildung von Übermolekülen selbst geringen Umfanges noch stattfindet. Indessen sei daran erinnert, daß in manchen Fällen N-disubstituierter Verbindungen dielektrische Messungen auf eine äußerst geringe Assoziation mit Sicherheit hinweisen; denn die Molpolarisation nimmt bei solchen Verbindungen mit der Konzentration deutlich, wenn auch nur sehr wenig ab (18).

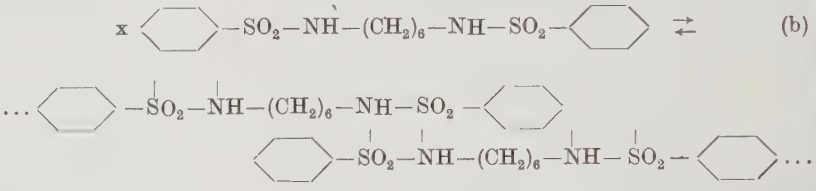
Eine besondere Stellung nimmt unter den Sulfamidabkömmlingen ohne beweglichen Wasserstoff am Stickstoff das N-Methylen-p-Toluolsulfamid ein, das selbst bei 80° C in Naphthalin merklich — wenn auch wenig — assoziiert ist ($K_{12} = 2{,}5$ bei 80° in Naphthalin), wobei wegen der nur kleinen Zähligkeiten die Frage offen bleiben muß, ob Zweiermoleküle oder Assoziate höherer Zähligkeit vorliegen. Die Bildung der Übermoleküle ist in diesem Falle sicherlich auf Dipol-Dipolkopplungen zurückzuführen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhange, daß die Molpolarisation des N-Methylen-p-Toluolsulfamids in Benzol bei 20° C etwa ebenso stark mit der Konzentration abnimmt wie beim Benzolsulfanilid und ähnlichen Verbindungen, so daß man eigentlich erwarten sollte, daß es selbst in Naphthalin bei 80° stärker assoziiert ist, als die kryoskopischen Messungen es erkennen lassen. Die Verhältnisse wären besser übersehbar, wenn von uns auch kryoskopische Messungen in Benzol hätten vorgenommen werden können. Indessen ist die Löslichkeit des N-Methylen-p-Toluolsulfamids in Benzol bei 5° C viel zu gering, so daß man eine einwandfreie Assoziationskurve nicht ermitteln kann. Mit Recht darf man nämlich annehmen, daß die Temperaturabhängigkeit der Assozia-

tion bei Sulfamiden mit freiem Wasserstoff am Stickstoff anders ist als bei solchen, deren Assoziation auf Dipol-Dipolkopplung beruht, mit anderen Worten, wenn auch das N-Methylen-p-Toluolsulfamid in Naphthalin bei 80° C weniger assoziiert ist als z. B. Benzolsulfanilid, so muß das nicht unbedingt auch in Benzol bei 20° so sein.

Die Gleichung [3], mit deren Hilfe die quantitative Auswertung der experimentellen Daten der bislang diskutierten Verbindungen immer möglich war, versagt vollkommen, wenn man sie auf die Assoziation des Benzolsulfamids, des p-Toluolsulfamids, des Benzamids, des Benzol-1,3-Disulfanilids und des Di-p-Toluolsulfhexamethylendiamids anwendet. Daß bei diesen Stoffen andere Verhältnisse vorliegen, lassen schon die Assoziationskurven des Benzamids und des Benzol-1,3-Disulfanilids, die in Abb. 3 (die gestrichelte Kurve ist die mittels [3] für Benzamid berechnete) dargestellt sind, erkennen. Der sonst beobachtete konvex gekrümmte Habitus der Kurven (vgl. Abb. 2) ist hier sehr viel weniger ausgeprägt, und die Funktionen $f = \varphi(c)$ steigen recht steil und zu vergleichweise hohen Zähligkeiten an. Man kann daher vermuten, daß die Assoziation in diesen Fällen auch zu Übermolekülen höherer Zähligkeiten führt, so daß Gleichung [6] anzuwenden wäre. Tatsächlich erwies sich der Ausdruck [6] bei den erwähnten Verbindungen als konstant; und daraus muß man folgern, daß die betreffenden Stoffe in Naphthalin Molekülkomplexe jeder Zähligkeit bilden und die bei Abspaltung oder Anlagerung eines Einermoleküls umzusetzende Energie von der Größe der Assoziate unabhängig ist.

Betrachtet man die Konstitution dieser zu vergleichsweise hohen Zähligkeiten assoziierenden Verbindungen, so kann man sagen, daß alle im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Aufrichtung von Wasserstoffbrücken als bifunktionell angesehen werden können. Benzol-1,3-Disulfanilid sowie Di-p-Toluolsulfhexamethylendiamid enthalten jeweils zwei $-SO_2-NH-$Gruppen im Molekül, während Benzamid und Benzol- bzw. Toluolsulfamid zwar nur deren eine aufweisen, indessen zwei bewegliche Wasserstoffe am Stickstoff tragen. Wenn man bedenkt, daß sowohl Benzamid als auch Benzolsulfamid unter Momentverringerung assoziieren, macht diese konstitutive Eigenschaft ihre Befähigung zur Bildung großer und u. U. kettenförmiger, linearer Assoziate verständlich.

Die Assoziation des Di-p-Toluolsulfhexamethylendiamids z. B. wird man sich demnach so vorzustellen haben:

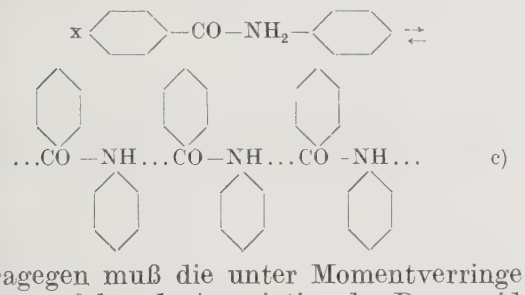


Diese Formulierung erklärt gleichzeitig, daß auch diese Verbindung unter Momentverringerung assoziiert.

Entsprechende Verhältnisse wurden von Wolf und Metzger (19) im Zuge ebullioskopischer Messungen bei der Oktomethylendicarbonsäure angetroffen, bei der im Gegensatz zu den bekannten Assoziationsverhältnissen der höheren Monocarbonsäuren durch stufenweise Anlagerung von Einermolekülen Übermoleküle sehr hoher Zähligkeit gebildet werden. Schon in Lösung von 0,02 Mol/Liter ergibt die Oktomethylendicarbonsäure eine mittlere Zähligkeit von 2,35. Wolf und Metzger fanden, daß die Assoziationskurve auch dieser Dicarbonsäure sich mittels Gleichung [6] beschreiben läßt, also eine Identität der Gleichgewichtskonstanten K_{12}, K_{23}, K_{34} usw. zu folgern ist. Von den hier untersuchten Verbindungen sind Benzol-1,3-Disulfanilid sowie besonders Di-p-Toluolsulfhexamethylendiamid wegen der räumlich getrennten Anordnung der zur Assoziation befähigten Atomgruppen der Oktomethylendicarbonsäure vergleichbar. Dagegen sind im Benzamid, Benzolsulfamid und Toluolsulfamid die beiden die Assoziation bewirkenden Wasserstoffatome an praktisch ein und derselben Stelle lokalisiert. Wie die Versuchsergebnisse aber zeigen, verhalten sie sich bei der Bildung von Übermolekülen dennoch wie bifunktionelle Verbindungen (20).

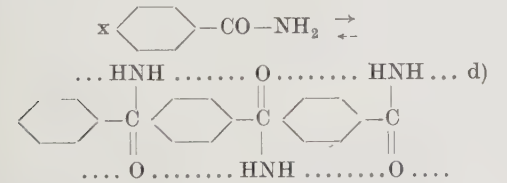
Die Messungen am Benzanilid, die im übrigen mit den Ergebnissen von v. Auwers (21) nicht übereinstimmen, lassen einen Entscheid, welcher Assoziationstyp hier vorliegt, durch Prüfung der Gleichungen [3] und [6] nicht so ohne weiteres zu, da

die mittleren Zähligkeiten wiederum zu klein sind. Indessen liegen kryoskopische Untersuchungen von v. Auwers (22) an Formanilid in Benzol bei 5° C vor, die erkennen lassen, daß diese Verbindung Assoziate sehr hoher Zähligkeiten bildet ($f = 2{,}5$ für 0,75-molare Lösung). Obwohl Benzanilid sich konstitutiv vom Formanilid unterscheidet, ist es dennoch nicht ausgeschlossen, daß es sich als Carbonsäureamid bei der Assoziation wie Formanilid verhält. Diese Auffassung gewinnt durch das Ergebnis dielektrischer Messungen an Wahrscheinlichkeit. Diese haben ergeben, daß Benzanilid (23) in Benzol unter Momentvergrößerung assoziiert, was auf eine Bildung kettenförmiger Übermoleküle, also auf ein dem Formanilid analoges Verhalten hindeutet. Die in Tabelle 4 aufgeführte Gleichgewichtskonstante des Benzanilids wurde daher auch mittels [6] berechnet. Die Assoziation wäre in diesem Falle folgendermaßen zu formulieren:



c)

Dagegen muß die unter Momentverringerung erfolgende Assoziation des Benzamids (und Benzolsulfamid und Toluolsulfamid gehören auch hierher) besser so dargestellt werden:



d)

IV.

Die Tabelle 5 enthält die Assoziationswärmen, die mit Hilfe der in Tabelle 4 zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten derjenigen Verbindungen ermittelt wurden, die bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden konnten. Kryoskopische Messungen von v. Auwers sowie ebullioskopische Daten von Meldrum und Turner (24) an Formanilid wurden hierbei gleichfalls berücksichtigt. Aus ihren Messungen wurden die Assoziationsgleichgewichtskonstanten mittels [6] berechnet; die ausgezogenen Kurven in Abb. 4 für Formanilid sind mit Hilfe der sich unter Einsetzen der höchsten von diesen Autoren gefundenen Zähligkeiten in [6] ergebenden Gleichgewichtskonstanten von uns berechnet worden. Wenn auch die Meßpunkte, besonders bei kleineren Konzentrationen (Kurve 1), nicht unerhebliche Streuungen aufweisen und auch unterhalb der berechneten Kurve liegen, glauben wir dennoch, Kettenassoziation mit wiederholbarem Schritt annehmen zu sollen, zumal — wie schon erwähnt — die Zähligkeiten mit der Konzentration zu relativ hohen Werten ansteigen.

Die Assoziationswärme von 6,5 kcal für die Bildung eines Mols Doppelmoleküle des Benzolsulfanilids, des p-Toluolsulfanilids und des Benzolsulf-p-Toluidids wurde mit Hilfe der für die Temperaturen 5° C, 45° C und 80° C ermittelten Gleichgewichtskon-

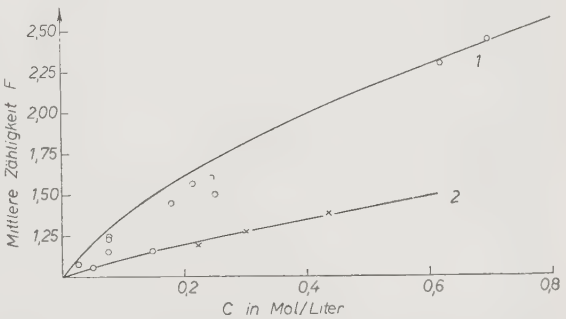


Abb. 4. Assoziationskurven des Formanilids in Benzol bei 5° C, berechnet nach den Messungen von K. v. Auwers (1), und in Benzol bei 80° C unter Zuhilfenahme der Meßergebnisse von Meldrum und Turner (2).

Tabelle 5

Verbindung		K_{12} bzw. $K_{(x-1)x}$ bei 5° C	bei 45° C	bei 80° C	Assoziationswärme
Benzolsulfanilid	K_{12}	0,045	0,23	0,45	
p-Toluolsulfanilid		0,045	0,23	0,45	6,5 kcal
Benzolsulf-p-toluidid		0,045	0,23	0,50	
α-Naphthalinsulf-α-naphthylamid		0,18	—	1,1	4,7 kcal
Formanilid	$K_{(x-1)x}$	0,20	—	0,85	3,8 kcal
Benzamid			0,070	0,29	9,0 kcal

stanten der letzteren Verbindung berechnet. In der Tat liegen die log der drei aufgeführten Konstanten genau auf einer Geraden, wenn man sie gegen 1/T aufträgt. Beachtet man, daß infolge Bildung von Zweiermolekeln im vorliegenden Falle die Wärmetönung die Energie angibt, die bei der Bildung zweier Wasserstoffbrücken frei wird, kann man annehmen, daß etwa 3—4 kcal auf die Aufrichtung einer — NH ... SO_2-Brücke entfallen, ein durchaus plausibler Wert (25). Daß α-Naphthalinsulf-α-Naphthylamid eine kleinere Assoziationswärme ergibt als Benzolsulfanilid und seine Homologen, dürfte mit der Abschirmung der —SO_2—NH-Gruppe durch die Naphthalinringe zusammenhängen. Die Assoziationswärme des Formanilids, berechnet mit Hilfe der beiden aufgeführten Gleichgewichtskonstanten, ist wesentlich kleiner als die des Benzolsulfanilids, nämlich nur 3,8 kcal. In Einklang mit der aus den Assoziationskurven dieser Verbindung nach Messungen von v. Auwers sowie Meldrum und Turner gezogenen Folgerung, wonach beim Formanilid Kettenassoziation mit wiederholbarem Schritt vorliegt, gibt die Assoziationswärme in diesem Falle aber die zur Aufrichtung nur einer Wasserstoffbrücke erforderliche Energie an, womit der kleine Wert von 3,8 kcal verständlich wird. Schwieriger ist die verhältnismäßig hohe Wärmetönung für die Assoziation des Benzamids zu deuten. Man darf vermuten, daß bei Zusammenlagerung zweier Moleküle des Benzamids zwei Wasserstoffbrücken gebildet werden, womit auch der Abfall der Molpolarisation des Benzamids in Chloroform eine Erklärung findet. Die Assoziation wäre daher dem Schema (d) entsprechend zu formulieren, wobei denn freilich der Sauerstoff der Carbonylgruppe sich an zwei Wasserstoffbrücken beteiligen müßte, wie es auch für die intramolekulare Wasserstoffbrükkenbindung des o, o′-Dioxybenzophenon und des 1,8-Dioxyanthrachinon wahrscheinlich gemacht wurde (26).

Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten kryoskopischen Messungen in Benzol und Naphthalin sowie die ebullioskopischen Untersuchungen in Benzol haben gezeigt, daß sich die Assoziation durch das Massenwirkungsgesetz beschreiben läßt und

1. Aromatische Sulfamidabkömmlinge, die nur ein am Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthalten, wie z. B. Benzolsulfanilid, zu Zweiermolekülen sowohl in Benzol bei 5° C als auch Naphthalin bei 80° C assoziieren,

2. Sulfamidabkömmlinge, die zwei $-SO_2$–NH-Gruppen enthalten, wie z. B. Benzol-1,3-Disulfanilid, und am Stickstoff nicht substituierte Sulfamide, wie z. B. Benzolsulfamid, als bifunktionelle Verbindungen angesehen werden können und Übermoleküle jeder Zähligkeit bilden (Kettenassoziation mit wiederholbarem Schritt),

3. Benzolsulf-o-Nitranilid sowie α-Naphthalinsulf-o-Nitranilid intra- sowie intermolekulare Assoziation zeigen,

4. Sulfamidabkömmlinge der Naphthalinreihe, verglichen mit denen der Benzolreihe, infolge Abschirmung der —SO_2—NH-Gruppen durch den sperrigen Naphthalinring verminderte Assoziation zeigen und

5. Sulfamidderivate, die am Stickstoff keinen beweglichen Wasserstoff tragen, wie z. B. Benzol-1,3-Disulfdimethylanilid und Benzolsulfdiphenylamid, praktisch nicht assoziieren.

Überschlagsrechnungen zur Ermittlung der Assoziationswärme aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wurden vorgenommen. — Die Untersuchungen stimmen mit Messungen von Chaplin und Hunter nicht überein; insbesondere wurde von uns niemals ein Absinken der mittleren Zähligkeit unter den Wert 1 bei niederen Konzentrationen beobachtet.

Alle mitgeteilten Ergebnisse lassen sich zwanglos mit unseren dielektrischen Messungen in Einklang bringen.

Literatur

1) Scheele, W. und W. Meine, Kolloid-Z. **129**, 39 (1952).

2) Vgl. dazu W. Hückel (Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1943, Band 2, S. 233): „Der kryoskopisch gefundene Assoziationsgrad läßt sich freilich nicht ohne weiteres mit den dielektrischen Messungen kombinieren, weil man das Moment des dimeren p-Toluolsulfmethylamids nicht kennt. Setzt man letzteres willkürlich gleich Null, so ergeben sich aus kryoskopischen und dielektrischen Messungen, die überdies noch bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen worden sind, nicht die gleichen Assoziationsgrade."

3) Jellinek, K., Lehrbuch der physikalischen Chemie Bd. 2, S. 790ff. (Stuttgart 1928).

4) Jellinek, K., loc. cit., S. 797.

5) Berger, E., Z. phys. Chem. B **22**, 283 (1933), sowie B **28**, 100, (1935).

6) Batson, F. M. und C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 2017 (1934).

7) Wolf, K. L. und G. Metzger, Ann. **563**, 157 (1949), sowie G. Metzger, Diss. (Halle 1944).

8) Näheres über die Ausführung der Untersuchungen vgl. A. Hartmann, Diss. (Hannover 1953).

9) Wolf, K. L. und E. Steurer, Z. phys. Chem. B **39**, 101 (1938); Wolf, K. L., Z. angew. Chem. **61**, 191 (1949). — Zur Frage der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in den hier erörterten Fällen schreibt W. Hückel (Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1943, S. 231): „Die Geltung des Massenwirkungsgesetzes bei den zwischen den verschiedenen Übermolekülen herrschenden Gleichgewichten, die ursprünglich versuchsweise zur Deutung der Beobachtungen den Rechnungen zugrunde gelegt worden war, ist späterhin durch eingehende Untersuchungen, bei denen außer Messungen der Polarisation auch die Mischungswärmen herangezogen wurden, sichergestellt worden."

10) Kempter, H. und R. Mecke, Z. phys. Chem. **46** B, 229 (1940); vgl. auch R. Mecke, Z. Elektrochem. **52**, 269ff. (1948). Unsere Messungen beziehen sich auf stark verdünnte Lösungen, weswegen auch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes gerechtfertigt ist.

11) Wolf, K. L. und E. Steurer, loc. cit., Fußnote 9; Dunken, H., Z. phys. Chem. B **45**, 201 (1940); Wolf, K. L. und G. Metzger, loc. cit., Fußnote 7.

12) Vgl. hierzu und zu den folgenden Ausführungen: Wolf, K. L. und R. Wolff, Z. angew. Chem. **61**, 191ff. (1949); Wolf, K. L., H. Dunken und K. Merkel, Z. phys. Chem. B **46**, 287 (1940).

13) Es sei darauf hingewiesen, daß auch Übergänge zwischen diesen beiden Fällen der Bildung von Übermolekülen von K. L. Wolf und Mitarbeitern aufgefunden wurden (Wolf, K. L., H. Dunken und K. Merkel, loc. cit., Fußnote 11), bei denen nämlich ein Gleichgewicht zwischen Einermolekülen und Assoziaten begrenzter Zähligkeit anzunehmen ist, wobei aber bestimmte Zähligkeiten bevorzugt auftreten, so daß also die Gleichgewichtskonstanten, die die Anlagerung einer Einermolekel an ein Übermolekül beschreiben, in diesen Fällen nicht mehr von der Zähligkeit der Assoziate unabhängig sind.

14) Chaplin, H. O. und L. Hunter, Journ. Chem. So. **1937**, 1114.

15) Scheele, W. und W. Meine, loc. cit., Fußnote 1.

16) v. Auwers, K., Z. phys. Chem. **23**, 449 (1897); **18**, 595 (1895).

17) Hoyer, H., Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943). — Eine solche Chelat-Bindung bleibt aus, wenn die Wasserstoffbrücke einen Siebenring ergänzen würde, wie K. v. Auwers (Z. phys. Chem. **30**, 529, 1899) am o-Nitrobenzanilid zeigen konnte. Dagegen zeigt das isomere Benz-o-Nitranilid intramolekulare Assoziation (Sechsring). Entsprechende Verhältnisse auch beim o-Nitrophenol (Hoyer, H., Z. phys. Chem. B **45**, 389, 1940) und beim Salicylsäuremethylester (Hoyer, H. und Th. Förster, Naturwiss. **26**, 774, 1938). Weitere Beispiele für Chelatbindungen bei R. Mecke, Z. Elektrochem. **52**, 275 (1948).

18) Scheele, W. und W. Meine, loc. cit., Fußnote 1.

19) Wolf, K. L. und G. Metzger, Ann. **563**, 157 (1949).

20) Unsere am Benzamid auch ebullioskopisch in Benzol durchgeführten Messungen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von K. L. Wolf und G. Metzger (G. Metzger, Diss. Halle 1944). Da die Zähligkeiten nur klein sind, können sie sowohl mit Gleichung [3] als auch mit Gleichung [6] beschrieben werden. Nun läßt sich aber unsere für Benzamid in Naphthalin erhaltene Assoziationskurve (Kurve 2 in Fig. 3) nur mittels Gleichung [6] beschreiben, während nach Gleichung [3] unter Zugrundelegen der für mittlere Konzentrationen bestimmten Zähligkeiten die gestrichelte Kurve 3 in Fig. 3 resultiert. Daher möchten wir meinen, daß es auch richtiger ist, zur Beschreibung der ebullioskopisch in Benzol erhaltenen Ergebnisse die Gleichung [6] hinzuzuziehen, so daß wir also zu dem Ergebnis kommen, daß auch beim Benzamid Kettenassoziation mit wiederholbarem Schritt vorliegt, während K. L. Wolf und G. Metzger von dem Benzamid annehmen, daß es ausschließlich zu Zweiermolekülen assoziiert.

21) v. Auwers, K., Z. phys. Chem. **23**, 449 (1897). Auch die von K. v. Auwers am Toluolsulfamid durchgeführten Messungen stimmen mit den unsrigen nicht gut überein, während seine für Benzamid sowie Benzolsulfamid in Naphthalin mitgeteilten Daten mit unseren Ergebnissen in Einklang sind.

22) v. Auwers, K., Z. phys. Chem. **12**, 689 (1893).

23) Scheele, W. und W. Meine, loc. cit., Fußnote 1.

24) Meldrum, A. N. und W. E. S. Turner, Journ. Chem. Soc. **93**, 876 (1908); **97**, 1605 und 1805 (1910).

25) Man vergleiche die Werte für die Anlagerungsenergie anderer Fälle von Wasserstoffbrückenbindung (Mecke, R., Z. Elektrochem. **52**, 274, 1948), sowie die von K. L. Wolf und G. Metzger veröffentlichten Werte für die Assoziation von Alkoholen und Carbonsäuren von 5,0 kcal (Ann. **563**, 170, 1949). Die Assoziationswärme des Benzolsulfanilids ist kleiner, was vielleicht mit der größeren Protonenaffinität des Stickstoffs in Zusammenhang stehen mag.

26) Hoyer, H., Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Harzbasen bei der Harzbildung aus Phenol und Formaldehyd

Von Joh. F. Ehlers

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Eebruar 1953)

Harze aus Phenol und Formaldehyd sind erstmals von A. v. Baeyer (1) in der Chemie erwähnt. Sie standen der Aufklärung der Reaktionen zwischen Phenol und Formaldehyd im Wege. Später wurden sie ein begehrtes Produkt der Industrie; die technische Bedeutung machte das Problem interessanter, hob aber die Schwierigkeit nicht auf. Die Forschung hat sich eingehend mit den Reaktionen zur Harzbildung und Härtung und mit der Konstitution der Harze beschäftigt. Es traten aber immer wieder neue Probleme auf, so oft die Harzbildung und Härtung geklärt schienen. Auch nach der umfassenden Darstellung der Chemie der Phenolharze von K. Hultzsch (2), die neben den eingehenden Untersuchungen ihres Verfassers alles berücksichtigt und sorgfältig zitiert, was von anderen Forschern erarbeitet wurde, bleiben wesentliche Probleme offen. Die Entstehung der Phenolharze konnte bis heute nicht völlig geklärt werden.

Wir konnten an Hand physikalisch-chemischer Untersuchungen (3) im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Zerreißfestigkeit von Eisenverleimungen mit Natrium-Phenol-Resol (4) zeigen, daß bei der Harzbildung und Härtung Harzbasen eine ausschlaggebende Rolle spielen, und formulierten sie als komplexe Kationen des o-Oxybenzylalkohols mit der Koordinations-

zahl 6 um Natrium als Zentralatom. Im folgenden soll die Auswirkung dieser Formulierung der als wesentlich erkannten Harzbasen auf die Phenolharz-Bildung dargelegt werden; es wird damit der Zusammenhang der einzelnen Vorgänge bei der Harzbildung und Härtung der technischen Harze wesentlich leichter zu verstehen sein.

Phenolalkohole

Die Bildung von Phenolalkoholen, o-Oxybenzylalkohol und p-Oxybenzylalkohol, gilt als erste Stufe der Harzbildung aus Phenol und Formaldehyd, seit Lederer (5) und Manasse (6) diese Alkohole aus Phenol und Formaldehyd darstellten. Die dazu führende Reaktion kann bisher nicht eindeutig angegeben werden. Nach H. v. Euler (7) und K. Hultzsch (8) ist sie reversibel, eine Gleichgewichtsreaktion. Je nach den Bedingungen entsteht aus Phenol und Formaldehyd Phenolalkohol oder umgekehrt aus Phenolalkohol Phenol und Formaldehyd. Nach F. Rasching (9) können sich die Alkohole einer in den anderen umwandeln. Die Alkoholbildung und die Bildung von Mehrkern-Phenolen in saurem Medium wird von Hultzsch (2) als Ionen-Reaktion dargestellt.

Das Wesentliche dieser Darstellung scheint, wenn auch anders formuliert, daß Formaldehyd und die Chinonmethide, beides polare Verbindungen, in denen Sauerstoff und die Methylengruppe durch eine Doppelbindung oder ein System konjugierter Doppelbindungen aneinander gebunden sind, am Sauerstoff Protonen aufnehmen und zu Carbenium-Kationen werden (Abb. 1). Sie ergibt eine Formulierung der Reaktionen, die den bekannten Forschungsergebnissen und Erfahrungen der Technik nicht widerspricht.

Wir übernehmen die Darstellung in den Ionen-Formeln für die Alkoholbildung allgemein und für die Bildung der Mehrkern-Phenole bei Säurezusatz, weil sie jedenfalls, mögen sich die Ionen nun durch Protonen-Aufnahme von den Chinonmethiden oder aber durch Abtrennung eines Hydroxyls von den Alkoholen ableiten, durchaus zutreffen und alle Reaktionen einheitlich wiederzugeben gestatten. Der Verzicht auf die Ableitungen im einzelnen vereinfacht die Darstellung und hat den Vorteil, daß ein Streit um Worte vermieden wird; denn verallgemeinert ist die Zuordnung der Ableitungen bis heute noch völlig willkürlich. Wir unterscheiden zwischen

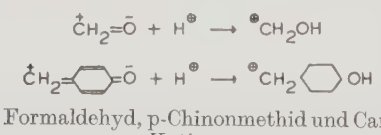


Abb. 1. Formaldehyd, p-Chinonmethid und Carbenium-Kationen

1. Reaktionen der Carbenium-Kationen bei der Bildung der Phenolalkohole allgemein und bei der von Mehrkern-Phenolen mit Säurezusatz, die ohne Wärmezufuhr zum Reaktionsgemisch verlaufen,

2. Reaktionen polarer Verbindungen in alkalischem Medium, die auf Wärmezufuhr von außen angewiesen und vielleicht als Ionen-Reaktionen zu formulieren sind, und

3. Reaktionen über Chinonmethide, die aber erst bei höheren Temperaturen verwirklicht werden. Sie sind nicht als Ionen-Reaktionen zu formulieren; erst die Aufnahme eines Protons läßt aus den Chinonmethiden das Carbenium-Kation der polaren Alkohole entstehen. Wir sind der Meinung, daß die Chinonmethid-Bildung und ihre Folgereaktionen im Anfangsstadium Reaktionen neben der eigentlichen Harzbildung sind, und daß sie durch Protonen-Überschuß oder die Bindung des Sauerstoffs in der Alkoholgruppe über eine Protonbindung an das der benachbarten phenolischen Hydroxylgruppe (W. Hückel) (10) und die Fassung des Alkohols zum Komplex verhindert werden.

In Abb. 2 ist die Entstehung der Alkohole: p-Oxybenzylalkohol, o-Oxybenzyl-alkohol und o-p-Dimethylol-phenol, wiedergegeben. Formaldehyd übernimmt vom Phenol, dargestellt durch zwei mesomere Grenzformeln, aus der o- oder p-Stellung ein Proton, und die dadurch entstehenden Ionen, das Carbenium-Kation des Formaldehyds und das Oxyphenyl-Anion des Phenols, bilden Methylol-phenole: p- (1) oder o-Oxybenzylalkohol (2). Es scheint zunächst irrelevant, ob aus der polaren Grenzformel des p-Oxybenzylalkohols (1a) ein Chinonmethid (3) und daraus durch Protonenaufnahme das Carbenium-Kation (4), oder ob sich dieses über die polaren Grenzformeln (1a oder 1b) durch Hydroxyl-Abtrennung bei Überschuß an Wasserstoff-Ionen, im saueren Medium also, bildet. In einer o-Stellung des Kerns kann er außerdem wie Phenol ein Proton gegen ein Kation austauschen, als Anion wirken und erhält angenähert den Charakter eines Zwitter-Ions. Er ist als Kation in saurem Medium immens reaktionsfähig, reagiert

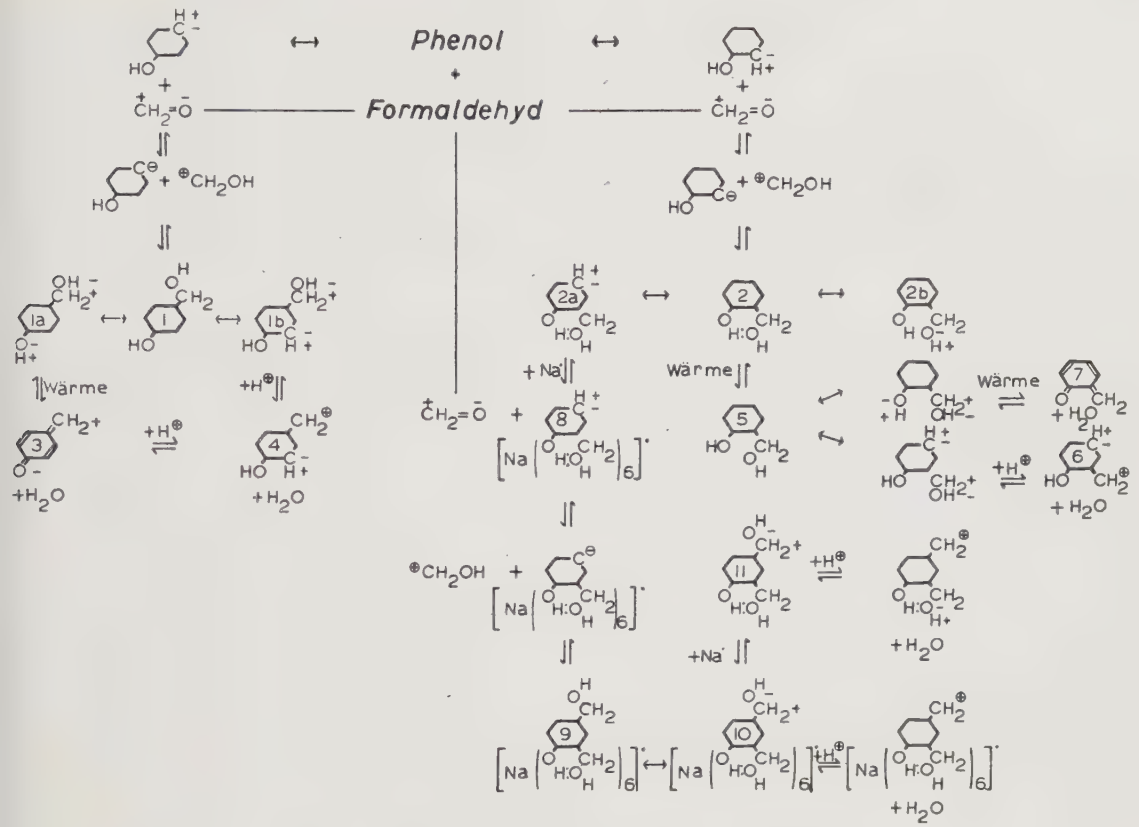


Abb. 2. Alkoholbildung aus Phenol und Formaldehyd

sofort weiter und wird dauernd neu gebildet. Der o-Oxybenzylalkohol vermag, weil bei ihm der Sauerstoff der Alkoholgruppe über eine Protonbindung an den Sauerstoff des Phenolhydroxyds zu einem Chelatring gebunden ist, weder ein Kation noch ein Chinonmethid zu bilden; die polaren Grenzformeln (2a und 2b) lassen nur Anionen erwarten; der o-Oxybenzylalkohol vermag zumindest insofern als Anion zu wirken, als er am alkoholischen Hydroxyl oder am Kern ein Proton gegen ein Kation austauschen kann. Erst starkes Erwärmen würde die Protonbindung zwischen den Sauerstoff-Atomen lockern, und es könnten sich dann das Carbenium-Kation (4) oder das o-Chinonmethid (7) bilden, das für höhere Temperaturen von H. v. Euler (4) und K. Hultzsch (2) ohne Zweifel nachgewiesen ist.

Mit Zusatz von Natriumhydroxyd wird die Bildung von o-Oxybenzylalkohol deshalb begünstigt, weil der o-Oxybenzylalkohol mit Natriumhydroxyd zum komplexen Kation gefaßt wird und so lange einzig neu gebildet werden kann, wie noch Natrium-Ionen zur Komplexbildung verfügbar sind. Die Komplexbildung ist als Gleichgewichtreaktion zu schreiben: Abb. 3. Das Hervorragen des Benzolkernes über die den Komplex kennzeichnenden Klammern soll andeuten, daß die phenolische Hydroxylgruppe und die Alkoholgruppe im Komplex geschützt sind, die p-Stellung im Kern aber wie die des Phenols durchaus zu weiterer Alkoholbildung mit Formaldehyd oder für andere Reaktionen zur Verfügung steht.

Der komplexe o-Oxybenzylalkohol (8, Abb. 2) vermag Formaldehyd nach dem gleichen Vorgang wie Phenol in die p-Stellung am Kern zum komplexen o-p-Dimethyl-phenol (9) aufzunehmen. Wie beim o-Oxybenzylalkohol besteht ein Gleichgewicht zwischen komplexem und freiem Alkohol: Abb. 4. Es resultiert ein freies o-p-Dimethylol-phenol (11), das ähnlich wie

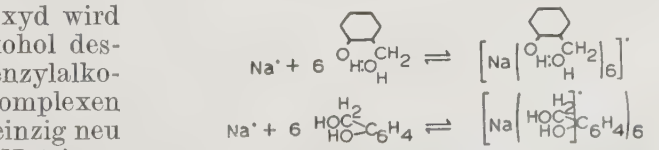


Abb. 3. Komplexbildung des o-Oxybenzylalkohols mit Natriumhydroxyd

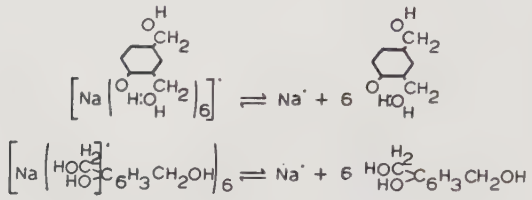


Abb. 4. Komplexbildung des o-p-Dimethylol-Phenols (Phenol-dialkohol) mit Natriumhydroxyd.

p-Oxybenzylalkohol ein Carbenium-Kation zu bilden und als Anion in der Art des freien o-Oxybenzylalkohols zu wirken vermag, also angenähert den Charakter eines Zwitterions hat.

Phenol und p-Oxybenzylalkohol, komplexer o-Oxybenzylalkohol, komplexes und freies o-p-Dimethylol-phenol (der o-p-Dialkohol des Phenols) sind die fundamentalen Verbindungen technischer Harze.

Dioxy-diphenyl-methane

In saurem Medium reagiert p-Oxybenzylalkohol sehr leicht mit Phenol zu Dioxy-diphenylmethan (M. Koebner) (13). Die Reaktion ist in Abb. 5 als Ionenreak-

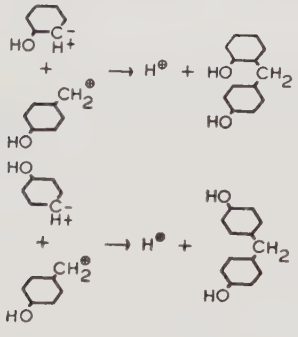


Abb. 5. Reaktionen des p-Oxybenzylalkohols mit Phenol

tion dargestellt. Das p-Oxybenzyl-Carbenium-Kation tritt an die Stelle des Protons in der p- oder o-Stellung des Ringes im Phenol, dargestellt durch zwei polare Grenzformeln. Es entstehen p-p′-Dioxy-diphenyl-methan oder o-p′-Dioxy-diphenylmethan, und ein Proton wird frei. Dieses katalysiert durch Bildung des Formaldehyd-Kations die Anlagerung von Formaldehyd an Phenol, d. h. die Entstehung des p-Oxybenzylalkohols.

Daß der o-Oxybenzylalkohol diese Reaktion im allgemeinen nicht eingeht, ist leicht einzusehen, da er ja, solange der Chelatring über die Protonbindung besteht, kein Carbenium-Kation, sondern allenfalls Anionen bildet. Diese Darstellung entspricht den analytischen Befunden in technischen Harzen völlig, in denen wohl das p-p′- und das o-p′-Dioxy-diphenyl-methan, nicht aber das o-o′-Dioxy-diphenyl-methan gefunden ist. Dieses wäre nach dem Vorstehenden nur bei Beteiligung des o-Oxybenzylalkohols, also wesentlich nur in alkalischen Harzansätzen und auch da nur bei so hoher Temperatur denkbar, daß die Protonbindung gelöst ist.

Kettenmoleküle der Mehrkern-Phenole — Novolake

Wie mit Phenol vermag der p-Oxybenzylalkohol auch mit den Produkten dieser Reaktion, den Dioxy-diphenyl-methanen zu reagieren. Nach Abb. 6 entstehen Kettenmoleküle von Phenolen mit Methylen-

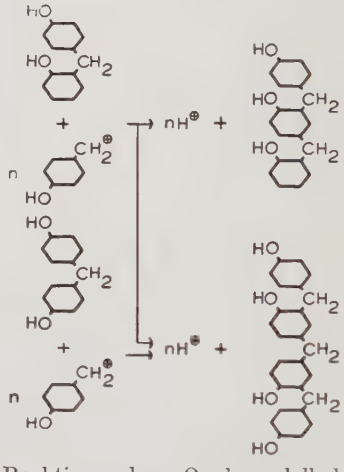


Abb. 6. Reaktionen des p-Oxybenzylalkohols mit Mehrkern-Phenolen.

brücken, deren Länge durch weitere Reaktionen mit p-Oxybenzylalkohol wachsen kann.

Als Zweikern-Phenole vermögen die Dioxy-diphenyl-methane außerdem wie Phenol das Carbenium-Kation des Formaldehyds zu Alkoholgruppen aufzunehmen, und diese Alkohole verhalten sich wie die des Phenols. Es ist anzunehmen, daß sich auch hierbei in saurem Medium vornehmlich der p-Alkohol des o-p′-Dioxy-diphenylmethans bildet und wie der p-Alkohol des Phenols mit Dioxy-diphenyl-methan und Phenol zu Mehrkern-Phenolen reagiert. Ob die Ketten von 3 Kernen an noch Formaldehyd aufnehmen können, ist fraglich. Es bleibt aber jedenfalls für das weitere Wachsen der Ketten die Reaktion des p-Oxybenzylalkohols mit den Kettenmolekülen der Mehrkern-Phenole.

Die so entstehenden Harze sind die Novolake, die als — meist kurze — Kettenmoleküle thermoplastisch sind und bleiben. Sie scheinen trotz der grundsätzlich als dreifach anzunehmenden Funktion des Phenols unverzweigte Kettenmoleküle zu sein, bei denen die Brückenmethylene meist in o-p′-Stellung an den Phenolen haften.

Es könnten wohl Kettenmoleküle mit nur o-p′-Brücken entstehen, wahrscheinlicher aber sind Kettenmoleküle mit einer p-p′-Brücke, weil diese sowohl aus o-p′- wie aus p-p′-Dioxy-diphenylol-Methan und aus entsprechenden Kettenmolekülen, aus der p-p′-Verbindung sogar einzig entstehen, während die reinen o-p′-Ketten nur aus dem o-p′-Dioxy-diphenylol-Methan und den Kettenmolekülen mit nur o-p′-Brücken hervorgehen können. In jeder Kette kann nur eine Brücke in p-p′-Stellung bestehen.

Daß in sauer hergestellten technischen Harzen der Gehalt an p-p′-Dioxy-diphenylmethan gegenüber dem an o-p′-Dioxy-diphenyl-methan überwiegt, mag daran liegen, daß einmal entstandenes p-p′-Methan nur noch durch die Reaktion mit p-Oxybenzylalkohol verbraucht wird. Die in saurem Medium reaktionsfähige p-Alkoholgruppe kann daran nicht entstehen, da es nur o-Stellungen frei hat. Das o-p′-Dioxydiphenyl-methan dagegen kann sowohl p-Alkohol bilden, als auch mit p-Oxybenzylalkohol reagieren.

Dioxy-dibenzyl-äther

In alkalischem Medium liegt von vornherein nicht mehr das Carbenium-Kation des p-Oxybenzylalkohols vor, allenfalls kann durch Erwärmen des polaren Alkohols eine einer Ionen-Reaktion nahestehende Reaktion herbeigeführt werden, wenn nämlich das Hydroxyl der Alkoholgruppe mit einem Proton zur Wasserbildung veranlaßt wird. Sie wird allgemein als „Kondensation“ bezeichnet. Der p-Oxybenzylalkohol ist auch nicht mehr die einzige reaktionsfähige Verbindung neben Phenol. Er entsteht hier nur noch neben oder gar nach dem vornehmlich gebildeten o-Oxybenzylalkohol. Soweit dieser nicht komplex gefaßt ist, vermag er statt des Phenols mit dem p-Oxybenzylalkohol zu reagieren, da er ja auch, solange die Protonbindung besteht, nur Anionen bilden kann. Nach Abb. 7,1 entsteht so wieder ein Zweikern-Phenol, bei dem die Kerne aber nicht durch eine Methylen-, sondern durch eine Dimethylen-Äther-Brücke, und zwar nur in o-p′-Stellung verbunden sind; es entsteht der o-p′-Dioxydibenzyl-äther. Er ist durch eine Protonbindung stabilisiert. Bei der Reaktion wird Wasser gebildet, und es werden nicht mehr wie im sauren Medium Protonen frei. Im Gegenteil vermöchte ein Sauerstoff der Ätherbrücke bei Formaldehydmangel im Harzansatz dem Formaldehyd ähnlich ein Proton anzulagern und Formaldehyd als Carbenium-Kation abzuspalten oder, wenn Phenol als Protonen-Donator auftritt, wird Phenolalkohol gebildet. Der Äther geht dabei in das entsprechende Methan über.

Ätherbrücken sind in alkalischen Harzen nachgewiesen. Die Stellung der Ätherbrükken war aber nicht zu bestimmen, so daß wir auf Analogieschlüsse aus Modellversuchen angewiesen sind. Dabei erweist sich die Darstellung von p-p′-Äthern allgemein als nicht leicht zu erreichen (H. v. Euler) (7). Wohl aber bildet, wie E. Ziegler und R. Kohlhauer (14) festgestellt haben, ana-

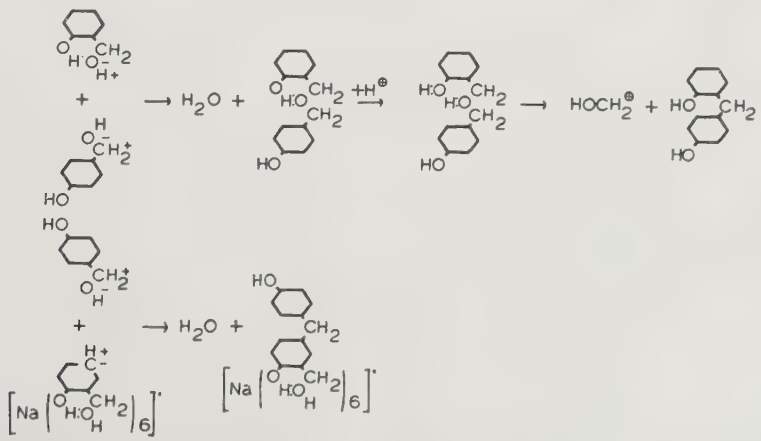


Abb. 7. Reaktionen des p-Oxybenzylalkohols mit freiem und komplexem o-Oxybenzylalkohol

lysenreiner o-Kresol-dialkohol in der Tat o-p′-Dikresyl-dimethylen-äther, der überraschend stabil ist. Hultzsch (15) bevorzugt die Entstehung von o-o′-Äthern und formuliert die Reaktion eines o-Oxybenzyl-Carbenium-Kations mit einem o-Oxybenzoxy-Rest. Das ist durchaus denkbar, wenn die Protonbindung so weit gelockert ist, daß das o-Oxybenzyl-Carbenium-Kation entstehen kann, wäre aber erst bei höheren Temperaturen zu erwarten. Das einzige Argument gegen die o-p′-Brücke, die Anlagerung von Formaldehyd in p-Stellung im Phenol, nämlich führe meistens sofort zur Bildung der Methylenbrücke, ist deshalb nicht stichhaltig, weil in alkalischen Harzen die Bildung von o-Alkohol bevorzugt ist und später oder allenfalls daneben gebildeter p-Alkohol nicht oder nicht vorwiegend, keinesfalls lediglich auf Phenol, sondern wesentlich oder vornehmlich auf o-Alkohol als Reaktionspartner trifft. Es ist im Gegenteil, wenn Verbindungen mit Ätherbrücken gebildet werden, die o-p′-Stellung zu erwarten.

Alkohole der Zweikern-Phenole

Der p-Oxybenzylalkohol reagiert nicht nur mit der o-Alkoholgruppe nicht komplex gefaßten, freien o-Oxybenzylalkohols, er kann auch, vor allem beim komplex gefaßten, in der p-Stellung des Kernes wie mit Phenol reagieren. Dabei entsteht nach Abb. 7,2 der o-Alkohol des p-p′-Dioxy-diphenyl-methans.

Der o-p-Dialkohol, das o-p-Dimethylolphenol, kann alle bisher besprochenen Reaktionen eingehen, da er sowohl p- wie o-Alkohol ist; die Reaktion führt zu einer Verbindung mit einer zusätzlichen Alkoholgruppe oder einer Ätherbrücke. So entstehen, wie Abb. 8 zeigt, mit o-Oxybenzylalkohol je nach den Bedingungen entweder der o-Alkohol des Dioxy-diphenyläthers oder der o-o′-Dialkohol des p-p′-Dioxy-diphenyl-methans. Schließlich vermag nach Abb. 8 der o-p-Dialkohol des Phenols mit einem zweiten Molekül den o-p′-Dialkohol des o-p′-Dioxy-dibenzyläthers zu bilden, der unter Formaldehydabgabe in den o-p′-Di-Alkohol des o-p′-Dioxy-diphenyl-methans übergehen kann.

Die Alkohole der Zweikern-Phenole treten zu den Zweikern-Phenolen aus p-Oxybenzylalkohol und Phenol als Bestandteile im alkalischen Harz hinzu oder ersetzen sie.

Alkohole der Kettenmoleküle

Ähnlich wie die Reaktionen des p-Oxybenzylalkohols mit Phenol, die zu Zweikern- und wiederholt zu Mehrkern-Phenolen führen, können sich auch die zu Alkoholen führenden mit o-Oxybenzylalkohol statt des Phenols und die des o-p-Dimethylol-phenol, des o-p-Dialkohols, wiederholen und ergeben Alkohole von Kettenmolekülen. Vor allem führt die Reaktion des freien Dialkohols nach Abb. 9 beliebig wiederholbar zu o-p′Dialkoholen von Mehrkern-Phenolen, in denen die Phenolkerne durch Äther- und durch Methylenbrücken — allgemein in o-p′-Stellung — verbunden sind.

Die Alkoholgruppen sind allgemein endständig. Daraus ergeben sich für Di-Alkohole der Ketten mit einer p-p′-Brückenbindung besondere Eigenschaften. Es können sich nämlich an diesen Ketten nur o-o′-Dialkohole bilden (Abb. 8,2), die entspre-

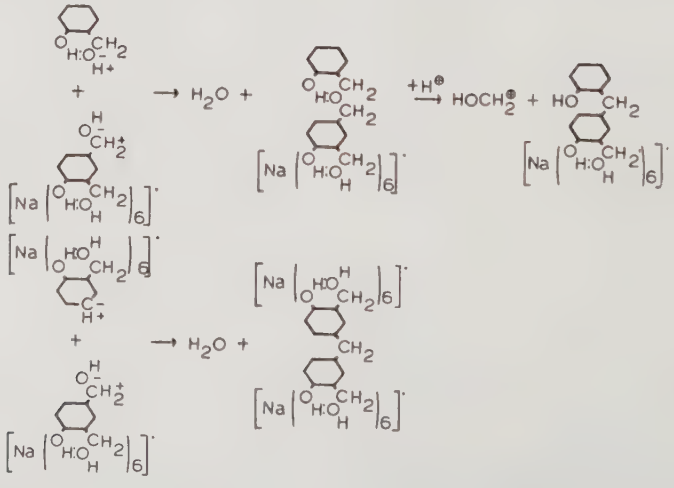


Abb. 8. Reaktionen des komplexen o-p-Dimethylol-Phenols (Dialkohol)

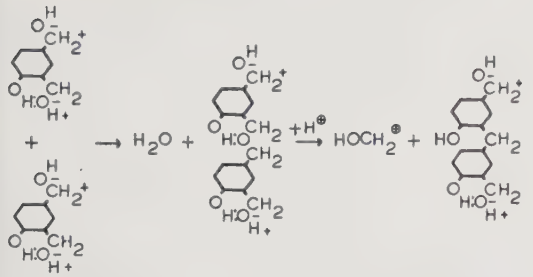


Abb. 9. Reaktionen des freien o-p-Dimethylol-Phenols (Dialkohol)

chend zweiseitig komplex gefaßt sein können. o-p'-Dialkohole der o-p'-Kettenmoleküle (Abb. 9) und Mono-o-Alkohole (Abb. 8,1) können nur einseitig komplex gefaßt sein.

Natrium-Phenol-Resol

Es galt lange Zeit als erwiesen, daß mit den Alkoholen der Ketten-Phenole die Resole genügend charakterisiert seien. Als wesentlicher Unterschied zwischen den Novolaken und den Resolen wurde festgestellt, daß die Novolake Kettenmoleküle der Phenole mit Methylenbrücken ohne Alkoholgruppen, die Resole Kettenmoleküle der Phenole mit Äther- und Methylenbrükken sind, die außerdem Alkoholgruppen haben. Unsere physikalisch-chemische Untersuchung an Resol aus Phenol und Paraformaldehyd mit Natriumhydroxyd hat ergeben, daß im Resol Harzbasen wesentlicher Bestandteil sind, wobei wir die einzige Möglichkeit zu einer Formulierung in der Annahme komplexer Kationen des o-Alkohols von Phenol und Mehrkern-Phenolen mit der Koordinationszahl 6 um Natrium als Zentralatom sehen. Danach sind neben den Ätherbrücken nicht nur die Alkoholgruppen an den Mehrkern-Phenolen an und für sich, sondern ist erst die Zusammenfassung mehrerer o- oder o-p'-Alkohole der Phenole für Resol charakteristisch.

Die Moleküle der Natrium-Phenol-Resole stellen sich zum Unterschied von denen der Novolake, die Kettenmoleküle der Phenole mit Methylenbrücken sind, als 6-strahlige Igel-Moleküle dar: Ein komplexes Kation, bei dem 6 Moleküle des o-Oxybenzylalkohols, das sich vor dem p-Alkohol durch die Protonbindung zwischen dem Sauerstoff des Phenols und dem der o-ständigen Alkoholgruppe auszeichnet, um ein Natriumion gruppiert scheinen, so daß die p-Stellung im Kern für weitere Reaktionen zur Verfügung bleibt. Von diesen p-ständigen Kern-Stellungen aus können aus dem komplexen Kation Kettenmoleküle gewissermaßen herauswachsen, die durch Äther- oder Methylenbrücken verbundene Phenolkerne —Mehrkernphenole — ohne oder mit endständiger zweiter Alkoholgruppe sind. Die Länge dieser Ketten ist gegeben durch die Zusammensetzung des Harzansatzes. Alle 3 Komponenten, Phenol, Formaldehyd und Natriumhydroxyd, bestimmen das entstehende Resol.

Das einfachste Resol wäre gegeben mit einem Mol Phenol, einem Mol Formaldehyd und einem sechstel Mol Natriumhydroxyd. In diesem Ansatz hat stöchiometrisch die Base des aus 6 o-Oxybenzylalkohol um ein Natrium bestehenden komplexen Kations die größte Wahrscheinlichkeit:

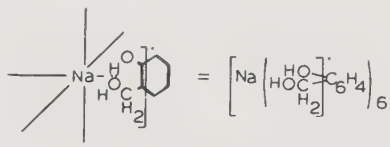


Abb. 10. Komplexer o-Oxybenzylalkohol als 6-strahliges Igel-Molekül

Diese Base muß bei nicht sehr hohen Temperaturen beständig sein. Solange eben die Wasserstoffbindung stabil ist, ist die Alkoholgruppe der o-Stellung in der Komplexfassung vor weiterer Reaktion geschützt. Wir konnten bereits darauf hinweisen (3), daß sich damit die Beobachtung Baekelands erklärt, daß nämlich bei genügend hohem Gehalt an Natriumhydroxyd das Resol stabil ist und nicht härtet. Wir haben bei unserer Untersuchung der Verleimung von Metallen für dieses Verhältnis der Komponenten, bei 7 g Natriumhydroxyd, 100 g Phenol und 30 g Paraformaldehyd, eine starke Verzögerung der Härtung, starkes Quellen der zerrissenen Leimschicht in Methanol festgestellt und bei der Messung der Extinktion eines der Maxima gefunden, die für einheitliche Basen des Harzes kennzeichnend waren. Abb. 11 zeigt nochmals das Bild der Linien gleicher Zerreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und dem Natriumhydroxyd-Gehalt im Harz. Die Verschiebung der Extinktionsmaxima und Minima ist ebenfalls eingetragen.

Mit der Erhöhung des Aldehyd-Gehaltes wächst auf Kosten des o-Benzylalkohols die stöchiometrische Wahrscheinlichkeit für das Entstehen des o-p-Dialkohols. Dieser ist mit der o-Alkoholgruppe komplex und trägt 6 „herausragende" im Komplex

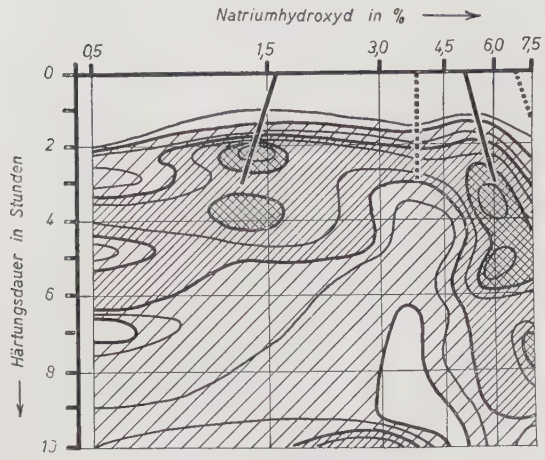


Abb. 11. Linien gleicher Zerreißfestigkeit der Verleimung von Gußeisen mit Natrium-Phenol-Resol in Abhängigkeit von NaOH-Gehalt und Härtungsdauer. Linien im Abstand von 50 kg/cm² von hell nach dunkel steigend. Schraffierung je 100 kg/cm² gleich. ..... Maxima — — — — Minima der Extinktion

nicht geschützte p-ständige Alkoholgruppen, die mit einem Kern des komplexen o-Oxybenzylalkohols reagieren können (Abb. 12):

Die Praxis bestätigt, daß Aldehyd-Zusatz zur Härtung führt.

Bei Herabsetzen des Gehaltes an Natriumhydroxyd auf die Hälfte (ca. 3,5% NaOH/Phenol) ist stöchiometrisch wieder eine einheitliche Verbindung, der komplexe o-Alkohol des o-p'-Dioxy-diphenyl-methans am wahrscheinlichsten:

Auch für dieses Verhältnis der Komponenten fanden wir ein Maximum der Extinktion (Abb. 13). Dieses komplexe Igel-Molekül hat keine Möglichkeit zu weiterer Reaktion in sich, und das von uns seinerzeit festgestellte Festigkeitsminimum bei diesem Gehalt an Natriumhydroxyd kann außer, vielleicht sogar statt auf der erhöhten

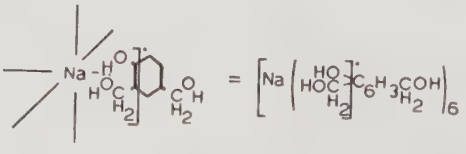


Abb. 12. Komplexes o-p-Dimethylol-Phenol (Dialkohol) als 6-strahliges Igelmolekül

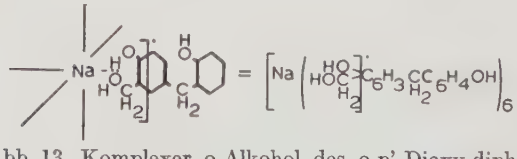


Abb. 13. Komplexer o-Alkohol des o-p'-Dioxy-diphenyl-methan als 6-strahliges Igelmolekül

Sprödigkeit in der gehärteten Leimfuge auf der geringen Wahrscheinlichkeit zur weiteren Reaktion des Resols beruhen, denn es besteht auch hierin ein Unterschied zum Bereich zwischen $^1/_6$ und $^1/_{12}$ Mol Hydroxyd-Gehalt mit maximaler Festigkeit.

In diesem Bereich nämlich besteht keine Wahrscheinlichkeit für eine einheitliche Verbindung als Endzustand des Resols; es sind stöchiometrisch vielmehr Gemische der Komplexe des o-Oxybenzylalkohols und des o-p-Dialkohols mit Phenol zu erwarten, und das sind reaktionsfähige Gemische.

Die weitere Verminderung des Gehaltes an Natriumhydroxyd bewirkt, daß im Resol die Länge der Kettenmoleküle, die zum Komplex gefaßt sind, wahrscheinlich größer wird. Damit wird die Wahrscheinlichkeit für einheitliche Verbindungen gering, und wir fanden tatsächlich keine Maxima der Extinktion und keine Minima der Zerreißfestigkeit, die mit dem Gehalt an Natriumhydroxyd zu begründen sind. Davon, daß auch bei ganz geringem Gehalt an Natriumhydroxyd die Verleimung verzögert war, können wir absehen, weil unter einem geringsten Gehalt keine Komplexe mehr bestehen können, sondern nur noch Kettenmoleküle, und somit kein Resol mehr vorliegt.

Ammoniak-Resol

Die mit Ammoniak entstehenden Resole konnten wir noch nicht untersuchen und können deshalb nicht sagen, ob auch dabei Basen nachweisbar sind. Es wäre aber nach den Arbeiten von Paal u. Senninger (16), v. Auwers (17), v. Euler (18) und Hultzsch (19) gewiß zu erwarten, daß selbst eine nachweisbare Komplexbildung in diesem Falle sehr bald durch ein Zusammenfassen des Phenols und der Phenol-Ketten über Methylenbrücken um ein dem Hexamethylen entsprechenden Sechsring oder um dreifach reaktiven Stickstoff ersetzt würde:

K. Hultzsch spricht von Mischkondensation zwischen Phenol, Formaldehyd und dem einfachsten Amin Ammoniak. Es ist zu verwundern, daß nicht schon den frühe-

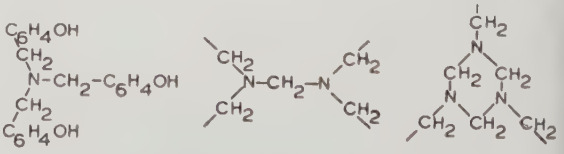


Abb. 14. Methylen-Amin-Radikale

ren Spekulationen das aus Ammoniak und Formaldehyd sich leicht bildende Hexamethylentetramin und entsprechende Stickstoffbasen zugrunde gelegt wurden.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Formulierung der Alkoholbildung aus Phenol und Formaldehyd als Ionenreaktion, der Ionenbildung der Alkohole in Anlehnung an K. Hultzsch und der Bildung von Harzbasen als wesentlicher Bestandteile des Natrium-Phenol-Resols werden im Gegensatz zu den aus Kettenmolekülen der Mehrkern-Phenole bestehenden Novolaken die Resole als Kationen einseitig zu „Igel-Molekülen" zusammengefaßter Alkohole des Phenols oder von Mehrkern-Phenolen dargestellt.

Beim Natrium-Phenol-Resol bildet die endständige Alkoholgruppe in o-Stellung zum Phenol-Hydroxyl wegen der Wasserstoffbrücke komplexe Kationen um Natrium als Zentralatom, in denen 6 Phenolmoleküle oder Kettenmoleküle der Mehrkernphenole 6-strahlig zusammengefaßt sind.

Beim Ammoniak-Phenol-Resol kann statt einer Fassung zum komplexen Kation die Bindung der Phenole, die endständige Phenole in Kettenmolekülen sein können, über Methylenbrücken an je ein Stickstoffatom im $N\text{-}CH_2$-ring oder gemeinsam an ein dreifach funktionelles Stickstoffatom erwartet werden.

Die Darstellung der Harzbildung ist nicht nur in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Ergebnissen der Forschung, sie vermag auch bisher nicht erklärliche Beobachtungen zu deuten. Sie begründet den kugeligen Bau der Moleküle in den Resolen, sie erklärt die Reaktion von vornehmlich p-Oxybenzylalkohol in saurem Medium, die Bildung von vornehmlich o-Oxybenzylalkohol mit steigendem Gehalt an Natriumhydroxyd, das Fehlen von o-o'-Dioxy-diphenylmethan in technischen Harzen, das Überwiegen von p-p'- über o-p'-Dioxy-diphenyl-methan in sauer hergestellten Harzen und die optimale Harzbildung bei mittlerem Hydroxyd-Gehalt und begründet Beobachtungen bei der praktischen Anwendung von Resolen, wie aus dem Beispiel der Verleimung von Metall mit Natrium-Phenol-Resol hervorgeht.

Literatur

1) Baeyer, A. v., Ber. **5**, 25, 280, 1095 (1872)
2) Hultzsch, K., Chemie der Phenolharze (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950).
3) Ehlers, Joh. F., Kolloid Z. **130**, 165 (1953)
4) Ehlers, Joh. F., Kunststoffe **40**, 151 (1950)
5) Lederer, L., J. prakt. Chem. (2) **50**, 223 (1894).
6) Manasse, O., Ber. **27**, 2409 (1894), **35**, 3844 (1902).
7) Euler, H. v., E. Adler, J. O. Cedwall und O. Törngren, Ark. **15A**, Nr. 11 (1941).
8) Hultzsch, K., Kunststoffe **37**, 205 (1947).
9) Rasching, F., Z. angew. Chem. **25**, 1945 (1912).
10) Hückel, Walter, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie (Leipzig 1943), S. 242.
11) Euler, H. v., Ark. **14A** Nr. 14, **15A**, Nr. 7 und 10 (1940); **15A** Nr. 11 (1942); **16A**, Nr. 11 (1943); **18A** Nr. 7 (1944); C **1941 II**, 2258; **1942 I**, 1435, 2590, 2591; **1943 II**, 20; **1944 II**, 835.
12) Hultzsch, K., Ber. **74**, 898, 1533, 1539 (1941); **75**, 106 (1942); J. prakt. Chem. (2) **159**, 155, 180 (1941).
13) Koebner, M., Z. angew. Chem. **46**, 251 (1933).
14) Ziegler, E., u. R. Kohlhauer, Mh. Chem. **79**, 92 (1948).
15) 2) S. 37 und 40.
16) Paal, C. u. H. Senninger, Ber. **27**, 1799 (1894).
17) Auwers, K. v., u. O. Anselmino, Ber. **35**, 139 (1902); O. Anselmino, Ber. **41**, 621 (1908).
18) Euler, H. v. u. N. Nyström, Ark. **14B** Nr. 26 (1941); C. **1941 II**, 275; J. prakt. Chem. (2) **159**, 121 (1941); H. v. Euler u. D. Friedmann, Sv. Kem. Tidskr. **53**, 209 (1941); C. **1942 I**, 606.
19) 2) S. 88.

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Harzbasen bei der Härtung von Phenol-Formaldehyd-Harzen

Von Joh. F. Ehlers

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1953)

Resole sind Phenol-Formaldehyd-Harze, die sich technisch von den Novolaken durch ihre unmittelbare Härtbarkeit wesentlich unterscheiden. Nachdem zunächst lange Zeit zwischen Reaktionen zur Harzbildung oder „Kondensation" und einer Härtungsreaktion unterschieden wurde, deren zweite die ersten allmählich verdrängt, die beide aber nicht genau bekannt waren, wies Johs. Scheiber (1) darauf hin, daß die Harzbildung allmählich in die Härtung übergehe, ohne daß eine besondere Reaktion hierfür anzunehmen sei. Die Härtung galt dadurch als genügend dargestellt, daß die Bildung von kurzen Ketten-Phenolen, zu denen Phenolmoleküle an zwei Kernstellen durch Äther- oder Methylenbrücken verbunden sind, allmählich und durch Erwärmen beschleunigt in eine Verzweigung und Vernetzung dieser Ketten übergeht, die mit dem Gehalt an Formaldehyd im Harz steigend jedenfalls einzelne dreifach funktionelle Phenolkerne in den Kettenmolekülen voraussetzt. Diese Theorie scheint durch die Erfahrung der Technik vollauf bestätigt und wird allgemein anerkannt.

K. Hultzsch (2) hält es nicht für richtig, von „ausgehärtetem" Harz und einer Härtung der Phenolharze zu sprechen. Es gibt verschiedene Härtungszustände, die durch verschiedene zur Härtung führende, aber mit der Harzbildung identische Reaktionen zu erreichen sind, ineinander über-

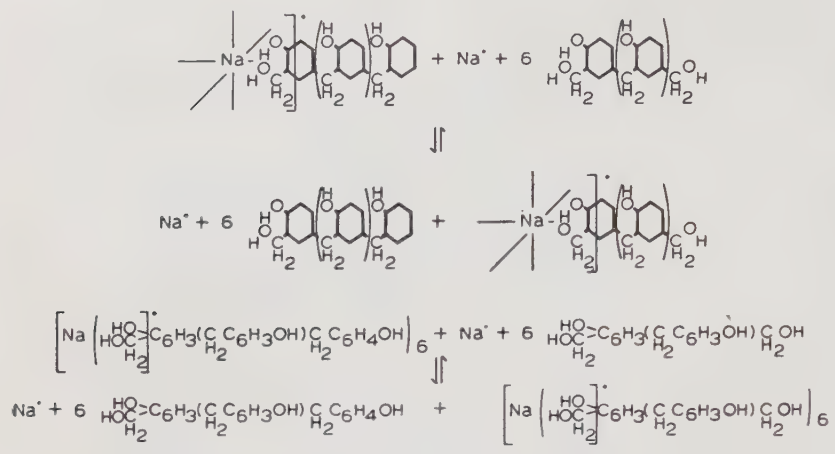


Abb. 1. Gleichgewicht zwischen Igelmolekülen im Resol

gehen oder nebeneinander verlaufen. Für die Härtung mit Säure galt nach K. Hultzsch die katalytische Beschleunigung der Harzbildung und Härtung in der zu Novolaken führenden Art als genügend. Das Fehlen von Ätherbrücken deutete jedenfalls darauf hin.

Wir hatten Harzbasen als wesentliche Bestandteile der Resole bei der Harzbildung und der Härtung festgestellt (3) und konnten die Bedeutung der Harzbasen für die Harzbildung darlegen (4). Im folgenden wird die Härtung aus der Harzbildung unter Berücksichtigung der Harzbasen abgeleitet und die Ableitung durch Beobachtungen bei der Verleimung von Gußeisen mit Natrium-Phenol-Resol (5) mit Wärmehärtung und bei einer Untersuchung der Säurehärtung bestätigt.

Igelmoleküle-Resol

Die Moleküle in den Resolen sind zum Unterschied von denen der Novolake, die aus kurzen Kettenmolekülen bestehen, kugelige Moleküle. Sie sind Kationen, von denen Kettenmoleküle „ausstrahlen". Wir hatten sie bei den Natrium-Phenol-Harzen gefunden und als Igelmoleküle beschrieben. Sie sind komplexe Kationen, die aus 6 Molekülen des o-Oxybenzylalkohols um Natrium als Zentralatom bestehen, aus denen 6 Ketten mit Methylen- und Ätherbrücken im wesentlichen in o-p′-Stellung hervorwachsen können. Die Länge ist schließlich durch den Gehalt an Natrium-Ionen im Harzansatz und die Endgruppe im „vollausgereiften" Resolzustande durch das Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd bestimmt. Extrem hoher Zusatz von Natriumhydroxyd läßt nur das Kation des o-Oxybenzylalkohols ohne Ketten, extrem niedriger sehr lange Ketten an den Komplex-Kationen entstehen. Überschüssiger Formaldehyd macht p-Alkohole als Endgruppen wahrscheinlich, sonst bildet ein Phenolkern jeweils das komplexfreie Kettenende.

Anders betrachtet bestehen die Resole aus Kettenmolekülen, die in jedem Falle an einem Ende eine Alkoholgruppe in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl tragen und damit in einem Komplex um Natrium zusammengefaßt sind. Neben den komplex gefaßten Ketten bestehen im Harz jederzeit freie, nicht komplex gefaßte Ketten. Allgemein ist ein Resol als Gleichgewicht, wie es in Abb. 1 dargestellt ist, zu formulieren.

Gittermoleküle-Resit

Im Verlaufe der Harzbildung verarmt der Harzansatz an Phenol und Formaldehyd, und mit dem dafür steigenden Gehalt an komplexen o-Alkoholen steigt die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion zwischen komplexem o-Mono-Alkohol und komplexem o-p′-Di-Alkohol.

Hierbei wird je eine Kette eines Igelmoleküls mit Phenol als Endgruppe und je eine Kette eines Igelmoleküls mit p-Alkohol als Endgruppe — im einfachsten Falle sind es der komplexe o-Oxybenzylalkohol und der komplexe o-p-Di-Alkohol des Phenols — über eine Methylenbrücke in p-p′-Stellung miteinander verbunden.

Es entstehen dabei Ketten doppelter Länge mit einer Methylenbrücke in p-p′-Stellung, die dadurch ausgezeichnet sind, daß sie an beiden Enden o-ständige Alkoholgruppen tragen. Sie können somit an zwei Seiten komplex gefaßt sein, und zwar in zwei verschiedenen, keinesfalls ein und demselben Komplex. Es bleibe dahingestellt, ob jede der sechs Stachel-Ketten eines Igelmoleküls nur mit je einer Stachelkette von sechs anderen Igelmolekülen, oder ob nicht 2 oder 3 Stachelketten eines Igelmoleküls mit zwei oder dreien eines anderen reagieren können. Wichtig ist, daß die einzelnen sechsstrahligen Igelmoleküle des Resols zu Gittern zusammenwachsen, die nicht dem Resolzustande eigen sind, son-

dern den Resitzustand begründen. Die Reaktion zwischen p-Alkoholgruppe und Phenolkern wird zu einer Härtungsreaktion, wenn beide die Endgruppen von Resol-Igelmolekülen sind.

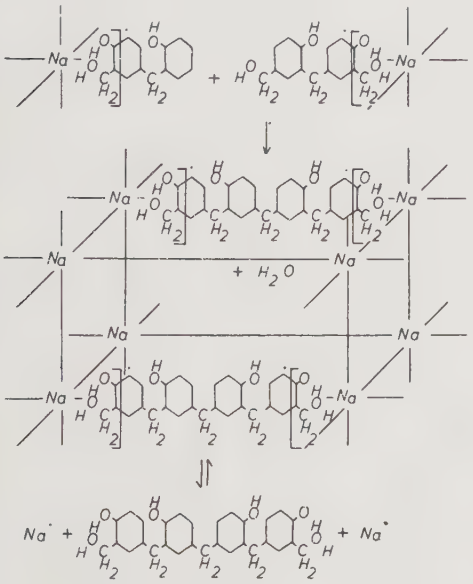


Abb. 2. Reaktion von Igelmolekülen zu Gittermolekülen und Dissoziation von freien Kettenmolekülen aus den Gittern

Diese Härtungsreaktion ist in Abb. 2 dargestellt. Oben stehen sich je einer von je 6 Stacheln zweier Igelmoleküle mit den Enden gegenüber. Das eine ist ein Phenolkern, das andere eine p-Alkoholgruppe. Bei der Reaktion wird Wasser gebildet, und die Stacheln der Igelmoleküle wachsen zusammen. Das einfachste damit entstehende Gitter aus zweiseitig komplex gefaßten Ketten ist in der Mitte des Bildes durch zwei Ketten und 10 Gerade an Stelle von Ketten dargestellt. Im Bilde sind jeweils drei Stacheln von 8 Igelmolekülen verknüpft und bilden ein Gitter aus komplexen Igelmolekülen. Oder anders betrachtet sind 12 o-o′-Di-Alkoholketten beidseitig in 8 Komplexen zum Gitter zusammengefaßt.

Die Bildung der Gitterstrukturen zweiseitig komplex gefaßter Ketten bewirkt eine Verfestigung im Harz. Am Ende der Harzbildung, wenn angenommen werden kann, daß kein freies Phenol, kein Formaldehyd, aber auch keine freien, nicht komplex gefaßte Ketten ohne o-Alkoholgruppe mehr vorhanden sind, muß diese Verfestigung vollständig sein, und das Harz ist dann gehärtet, es ist in einem Resitzustande.

Bei Ammoniak-Resolen ist ein ähnlicher Vorgang durchaus wahrscheinlich, bei dem Amin-Igelmoleküle zu einem räumlichen Netz zusammengeschlossen werden.

Igel- und Gittermoleküle-Resitol

Die am Anfang gegebene allgemeine Formel für Resole darf nicht so aufgefaßt werden, als ob etwa alle Moleküle im Resol gleich lang seien. Die Formel ist statistisch gültig, die damit angegebenen Resol-Igelmoleküle sind die stöchiometrisch wahrscheinlichen. Sie sind die am Schlusse der Harzbildung am meisten vorhandenen Resolmoleküle.

Im Verlaufe der Harzbildung wurde zunächst bis zur Absättigung der vorhandenen Natriumionen komplexer o-Oxybenzylalkohol gebildet; er ist das erste „Resolmolekül". Daraus entsteht mit Formaldehyd komplexes o-p-Dimethylol-Phenol, eine zweite Art „Resolmolekül". Weiter können nun aus Phenol und Formaldehyd nur noch Kettenmoleküle entstehen, entweder komplexfrei dem Novolak ähnlich aber mit Alkoholgruppen oder von den „Resolmolekülen" ausgehend als „Igelstacheln". Die ersten „Resolmoleküle": komplexer o- und o-p-Alkohol sind aber nicht nur Ausgang für die Stachelketten, sondern reagieren miteinander auch schon zu Gitterstrukturen. Damit entstehen im Harz Gittermoleküle und es bekommt neben dem Resol- auch Resitcharakter. Zunächst ist der Gitteranteil im allgemeinen gering, er wächst während der Kondensation, weil Phenol, Formaldehyd und freie Ketten an die Komplexe als Ketten angebaut werden und alle diese so entstehenden Igelmoleküle mit jeweils Phenol- und p-Alkohol als Endgruppe zu Gittermolekülen reagieren. Damit tritt der Resitcharakter immer stärker hervor. Diese Erscheinung ist bekannt, die Harze werden in diesem Zustande als Resitole bezeichnet.

Wiederholter Wechsel zwischen Resol- und Resitcharakter

Die ersten Gittermoleküle sind im allgemeinen noch nicht beständig. Wir zeigten, daß die Kettenkomplexgitter, die durch Zusammenwachsen der Igelstacheln entstanden sind, beidseitig komplex gefaßte Kettenmoleküle sind. Und dafür gilt das gleiche wie für die einseitig gefaßten; sie sind mit freien Ketten im Gleichgewicht. In Abb. 2 ist die Dissoziation freier Ketten aus dem Komplexgitter, die beidseitig Alko-

hol-Endgruppen in o-Stellung tragen, unten im Bilde dargestellt.

Diese freien Ketten können wie unmittelbar als freie Ketten entstandene an Resol-Igelmoleküle angelagert werden, sie können wie anders entstandene zu längeren Ketten wachsen und können auch wieder, wenn sie dann noch beidseitig o-Alkohole als Endgruppen tragen, beidseitig komplex gefaßt werden. Sie können schließlich, wenn das nicht ist, einseitig in Igelmolekülen komplex gefaßt mit anderen Igelmolekülen zu Gittermolekülen reagieren. Sie können wieder komplex gefaßt zu Gitterstrukturen zusammentreten, die sich ja auch aus den im Laufe der Kondensation entstehenden Resol-Igelmolekülen mit längeren Ketten bilden.

Demnach entstehen im Laufe der Kondensation nacheinander Gitterstrukturen mit verschiedener, größerer Kettenlänge zwischen den Komplexen, und zwar so, daß sich das Harz dem Gehalt an Natriumionen entsprechend mit Strukturen der kleinsten Ketten absättigt, diese sich wieder auflösen und eine Sättigung an Resol-Igelmolekülen mit größerer Kettenlänge angestrebt wird, daß sich daraus wieder eine Gitterstruktur mit größerer Kettenlänge bis zur Sättigung des Harzes bildet und so fort Strukturbildung und Auflösung einander ablösen. Der Vorgang ist beendet, wenn schließlich die Strukturen alle anderen Moleküle: Igelmoleküle, Phenol, Formaldehyd und freie Kettenmoleküle in sich aufgenommen haben.

Im Verlaufe der Kondensation geht das Harz allmählich von einem Resol- in einen Resitzustand über, aber nicht gleichmäßig, sondern stufenweise abwechselnd mit Betonung des im ganzen abklingenden Resol- und des im ganzen sich verstärkenden Resitcharakters.

Schema der Harzbildung und Härtung

Wir fassen in Abb. 3 die ganze Harzbildung einschließlich der Resitol- und Komplex-Resit-Bildung noch einmal in einem übersichtlichen Schema zusammen. In horizontalen Reihen von links nach rechts ist die Bildung von Alkoholen aus Phenol und Mehrkernphenolen durch waagerechte, gestrichelte Pfeile angegeben. Die Reihen beginnen oben mit der Reihe des Phenols, dann folgen untereinander die Zweikernphenole: p-p′-Dioxy-diphenyl-methan und o-p′-Dioxy-diphenyl-methan, weiter die Dreikernphenole mit einer Methylenbrücke in p-p′-Stellung und die mit Methylenbrücken nur in o-p′-Stellung und schließlich allgemein die Mehrkernphenole wieder gesondert als p-p′-und als o-p′-Verbindungen. Nur die wichtigsten Verbindungen mit Methylenbrücken sind aufgenommen, Verbindungen mit Ätherbrücken nur als Zwischenverbindungen — die sie in Wirklichkeit nicht immer sind — zwischen den Reihen vereinzelt angeführt; sie gehen, durch punktierte Pfeile angedeutet, in die entsprechenden Methylenverbindungen über. Es sind auch nur die wichtigsten Alkohole in die einzelnen Reihen aufgenommen.

Aus Phenol entstehen in technischen Harzen mit Formaldehyd sauer der p-Oxybenzylalkohol oder basisch der o-Oxybenzylalkohol direkt. Mit Natriumhydroxyd bilden sich — so auch in den anderen Reihen aus den anderen o-Alkoholen — komplexe Kationen; sie stehen jedesmal rechts des Gleichgewichtszeichens. Der komplexe o-Oxybenzylalkohol nimmt weiter Formaldehyd auf zum komplexen o-p-Dimethylol-Phenol, dem o-p-Di-Alkohol des Phenols, und daraus entsteht durch Dissoziation aus dem Komplex der freie o-p-Di-Alkohol links des Gleichgewichtszeichens.

Damit sind die fundamentalen Harzverbindungen gegeben. Aus ihnen entstehen, durch ausgezogene Pfeile angegeben, von Reihe zu Reihe fortschreitend Verbindungen mit Kettenmolekülen wachsender Länge. Sauer bildet (links im Schema) p-Oxybenzylalkohol mit Phenol und dann — von Stufe zu Stufe wiederholt — den Produkten dieser Reaktion, den Zwei- und Mehrkernphenolen mit Methylenbrücke, die Kettenmoleküle der Novolake, bei denen die p-p′-Stellung einer Methylenbrücke bevorzugt ist.

Alkalisch besteht die Möglichkeit zur entsprechenden Bildung von Kettenmolekülen mit Ätherbrücken aus p- und o-Alkoholen. Das ist hier nur als Übergang zu den Kettenmethanen angedeutet. Ausgeführt ist in der Mitte des Schemas die wiederholte Reaktion des freien, nicht komplexen o-p-Di-Alkohols, die zu o-p′-Ketten-Di-Alkoholen führt. Die im alkalischen Medium gegebene Bildung von Resol-Igelmolekülen und von Resit-Gittermolekülen und das Kettenwachsen mit dem Resol-Resit-Wechsel ist rechts als Komplexbildung der o-Alkohole mit Natriumhydroxyd dargestellt. Die bis zur Absättigung des Natriumhydroxyds im Harzansatz entste-

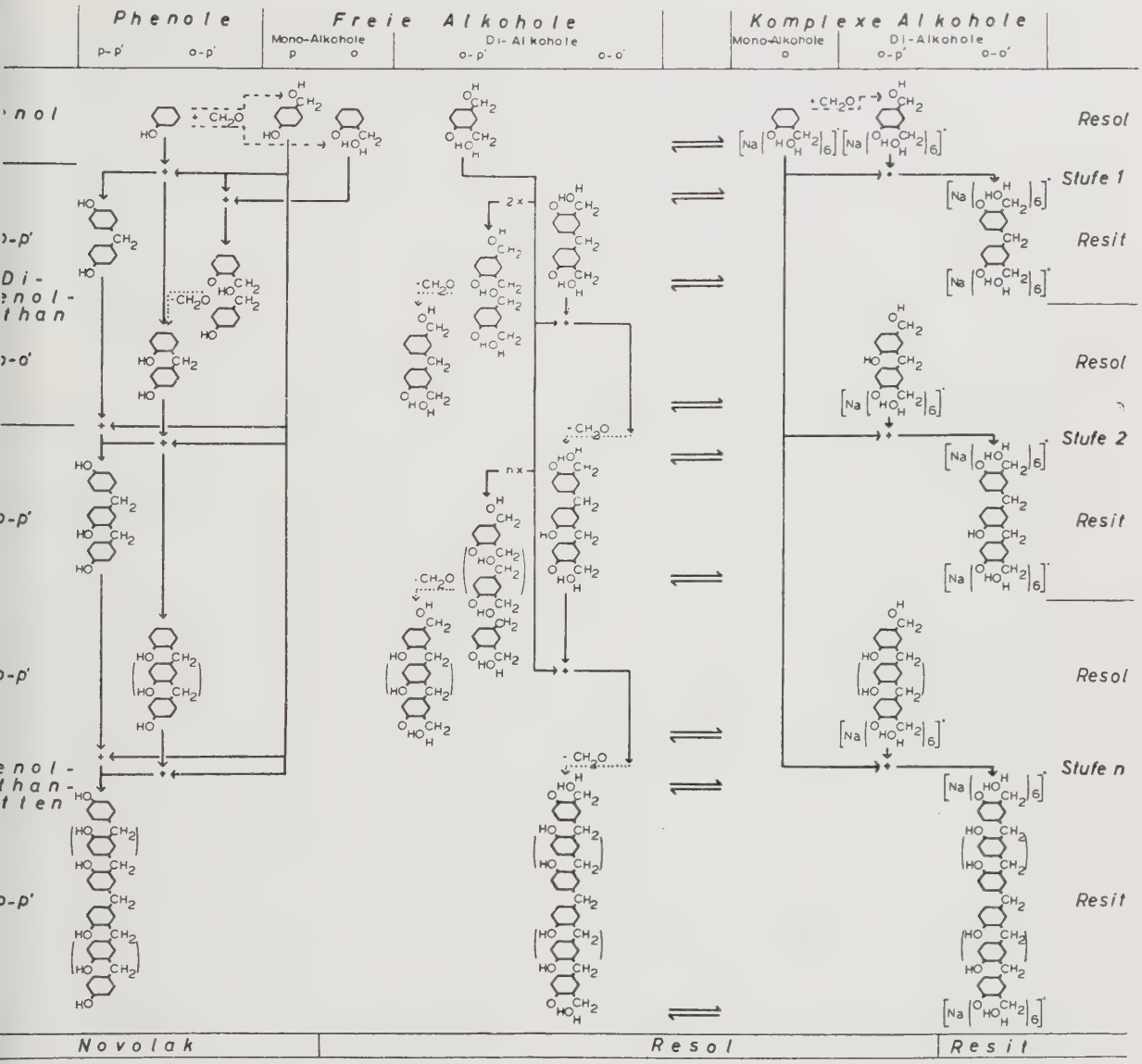


Abb. 3. Schema der Harzbildung und Härtung

henden Resol-Igelmoleküle des komplexen o-Oxydbenzylalkohols und des komplexen o-p-Dialkohols des Phenols treten zum Resitgitterkomplex mit einer Methylenbrücke in p-p′-Stellung in der Reihe des p-p′-Dioxy-diphenyl-methans zusammen. Daraus werden, wenn Natriumionen durch dann entstehende o-Monoalkoholketten der Mittelspalte links des Gleichgewichtszeichens beansprucht werden, die o-o′-Di-Alkohole frei, die dann weiter mit p-Oxybenzylalkohol wieder zum o-Mono-Alkohol eines längeren Kettenphenols oder mit o-p-Di-Alkohol zn o-o′-Di-Alkoholen längerer Ketten werden. Die o-Alkohole mit längerer Kette bilden mit Natriumionen Igelkomplexe (rechts des Gleichgewichtszeichens), und es reagieren wieder komplexer o-Mono- mit komplexem o-p′-Di-Alkohol zu einem neuen Resit-Gitterkomplex, hier als wiederholte Reaktion des komplexen o-Oxybenzylalkohols mit o-p′-Di-Alkoholen steigender Kettenlänge vereinfachend angeführt. Rechts im Bilde besteht so immer wechselnd über die Gleichgewichtszeichen verlaufend das intermittierende Kettenwachsen ausgehend von den Resol-Igelmolekülen des komplexen o-Oxybenzylalkohols bis zum vollständigen Resit-Gittermolekül des o-o′-Di-Alkohols der längstmöglichen Mehrkernphenole mit einer p-p′-Methylenbrücke und im übrigen o-p′-Me-

thylen- oder Ätherbrücken. Den Gehalt an Ätherbrücken im Resit bestimmt der Gehalt an Formaldehyd im Harzansatz. Die Länge der Ketten im Resit und ebenso die Zahl der Übergänge vom Resol- zum Resitcharakter bis zum Endresit bestimmt der Gehalt an Natriumhydroxyd. Vom ersten, reinen Resolzustand wandelt sich das Harz im Resitol-, dem Resol-Resit-Mischzustand über einen ersten Resit-, zweiten Resol-, zweiten Resit-, dritten Resolzustand und so fort zum reinen, n-ten Resitzustand.

Zerreißfestigkeit bei Wärmehärtung

Das Schema in Abb. 3 wird durch den Vergleich mit den Ergebnissen unserer Untersuchung der Zerreißfestigkeit von Metallverleimungen mit Natrium-Phenol-Resol vollauf bestätigt und gibt eine Erklärung für die zunächst überraschenden und aus den bisher bekannten Forschungsergebnissen über Phenolharze unerklärlichen Befunde. Wir konnten bereits in einer früheren Arbeit (5) zeigen und wiederholen in Abb. 4, daß der meßbare Teil der Zerreißfestigkeit die Differenz zwischen der Harzfestigkeit oder der Haftfestigkeit, wenn diese nämlich kleiner ist als die Harzfestigkeit, und der Vorbelastung der Probe durch Spannungen ist, die sich bei großer innerer Festigkeit der Harze nicht mehr ausgleichen können (Sprödigkeit). Daraus ergeben sich minimale Zerreißfestigkeiten trotz hoher Harz- und Haftfestigkeiten, wenn die Harze spröde werden. Es ist leicht einzusehen, daß mit der Zunahme an gerüstbildenden, zweiseitig komplex gefaßten o-o'-Di-Alkoholen die Festigkeit steigt, beim Überschreiten einer optimalen Menge aber wegen der Sprödigkeit des Harzes die Vorbelastung der Festigkeit durch Spannungen eine geringere Festigkeit messen läßt, daß also mit der Entfernung vom Resolzustande die meßbare Zerreißfestigkeit des Harzes zunächst steigt, mit der Annäherung an den Resitzustand aber wieder fällt. Bei nicht mehr weichen Harzen sind zwischen Resol- und Resitzustande Maxima, im Resitzustande Minima der meßbaren Zerreißfestigkeit zu erwarten.

In Abb. 5 sind die Linien gleicher Zerreißfestigkeit bei Eisenverleimungen wiederholt. Dabei ist von links nach rechts der Zusatz von Natriumhydroxyd zum Harz gesteigert. Angegeben sind auf der Abszisse logarithmisch Gramm Natriumhydroxyd auf 100 g Phenol. Die Ordinaten geben die Härtungsdauer bei 110° linear an. Zu erkennen ist die Folge von Maxima und Minima der Zerreißfestigkeit in mehreren Stufen bei geringem Gehalt an Natriumhydroxyd. Die Maxima entsprechen in den einzelnen Stufen dem Resitol mit hohem, aber nicht maximalen Resitgehalt. Dem maximalen Resitgehalt entsprechen die Minima in den Stufen, weil die an und für sich festeren Resite spröde sind.

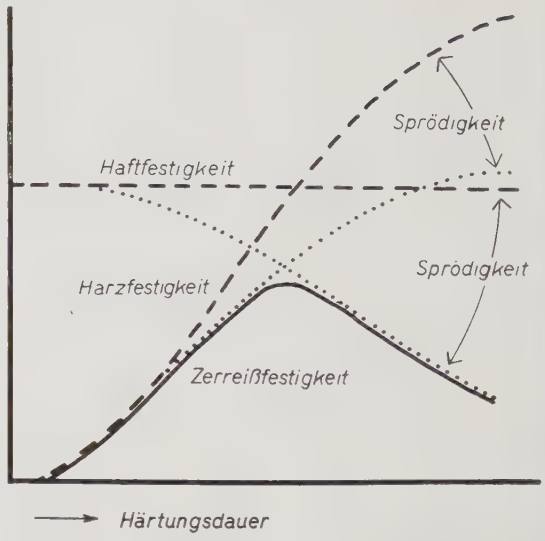


Abb. 4. Zusammenwirken von Harzfestigkeit, Haftfestigkeit und Sprödigkeit zur meßbaren Zerreißfestigkeit

Mit steigendem Gehalt an Natriumhydroxyd sinkt die Zahl der Stufen bis 3,5 % auf eine herab, steigt aber dann vorübergehend mit allerdings jeweils etwas län-

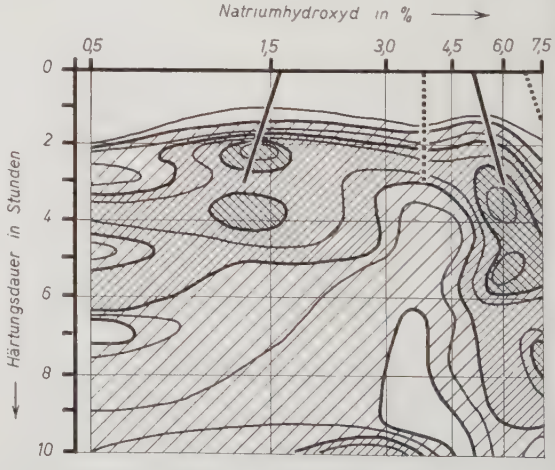


Abb. 5. Linien gleicher Zerreißfestigkeit der Verleimung von Gußeisen mit Natrium-Phenol-Resol in Abhängigkeit vom NaOH-Gehalt und der Härtungsdauer. Linien im Abstand von 50 kg/cm² von hell nach dunkel steigend. Schraffierung je 100 kg/cm² gleich.
..... Maxima, — — — — — Minima der Extinktion

gerer Härtungsdauer. Das Absinken mit steigendem Gehalt an Natriumhydroxyd ist nach dem Schema der Abb. 3 ohne weiteres verständlich; da die Zahl der Komplexe sich vergrößert und die Länge der Ketten im Endresit entsprechend kürzer wird, werden weniger Stufen durchschritten. Wenn wir aber in der vorangehenden Arbeit (4) feststellen konnten, daß für etwa 3,5 % Natriumhydroxyd im Resol stöchiometrisch das nicht — wenigstens nicht bei der tiefen Temperatur von 110° — reaktionsfähige Resol-Kation:

$$\left[Na\left(\begin{matrix}HO\\HOCH_2\end{matrix}\right)\right]>C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH)_6$$

die größte Wahrscheinlichkeit hat, so könnte vielleicht nicht nur ein Minimum der Zerreißfestigkeit für die ganze Dauer der Härtung, sondern überhaupt das Ausbleiben der Härtung erwartet werden. Das ist aber deshalb nicht der Fall, weil die stöchiometrisch wahrscheinliche Verbindung zwar die vorwiegend, aber nicht die einzig vorhandene ist. So kann selbst in diesem Gebiet unwahrscheinlicher Härtung das 1. Resit, wenn auch mit einer minimalen Festigkeit, doch noch zur Geltung kommen.

In dem folgenden Gebiet von etwa 5 % ausgehend wäre das 1. Resit an und für sich das Endresit, allerdings im Gemisch mit Phenol, denn es kommen hier als stöchiometrisch wahrscheinlich lediglich komplexer o-Oxybenzylalkohol und komplexes o-p-Dimethylol-Phenol als reagierende Verbindungen in Frage, wobei ein Überschuß an Phenol bleibt, weil Phenol und Formaldehyd molar in gleicher Menge vorgegeben ist. Und gerade der Phenolüberschuß bewirkt einmal, daß die Leimfuge bis zu weitaus längerer Härtungsdauer als bei niederem Gehalt an Natriumhydroxyd trotz sehr hoher Festigkeit in Methanol quillt und die größere Festigkeit nach höherem Resitgehalt, nach größerer Härtungsdauer verschoben ist. Andererseits wird die Bildung wenigstens eines geringen Anteils von Resiten höherer Stufen ermöglicht.

Mit noch höherem Gehalt an Natriumhydroxyd tritt die Härtung völlig zurück, weil, wie wir bereits sahen, der komplexe o-Oxybenzylalkohol allein wahrscheinlich und nicht reaktionsfähig ist.

Viskosität bei Säurehärtung

Die in Abb. 3 zusammengefaßte Darstellung vermag auch ein weiteres, zunächst überraschendes Ergebnis zu klären. Wir haben mit G. Bratfisch (6) eine Untersuchung der Säurehärtung von Natrium-Phenol-Resol begonnen, bei der sich ergab, daß Zusätze von Säuren: Schweflige Säure, Salzsäure, Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure in gleichen Zeiten zu gleicher Änderung der Harzzähigkeit führen, wenn nicht die Säuremenge an sich, sondern das Äquivalent der Anionen, d. i. der Quotient aus der zugesetzten Säuremenge in mg und dem Produkt aus dem Molekulargewicht der Säure und der Wertigkeit der Säureanionen für den Vergleich zugrunde gelegt, und wenn berücksichtigt wird, daß mehrbasische Säuren außer Neutralsalzen auch saure Salze bilden. Lediglich Phosphorsäure mußte wahrscheinlich wegen der geringeren Dissoziation in etwas größerer Menge für den gleichen Effekt zugesetzt werden. In Abb. 6 sind auf den Ordinaten

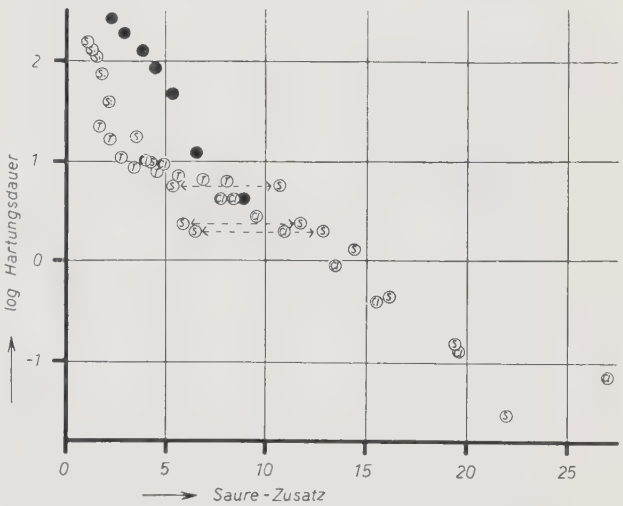
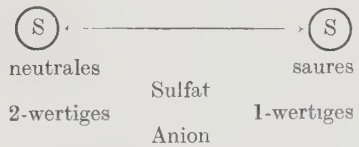


Abb. 6. Härtungszeiten eines Natrium-Phenol-Resols zu gleicher Viskosität bei Zusatz steigender Säuremenge. Härtungsdauer logarithmisch,

$$\text{Säuremenge als } \frac{\text{mg Säure}}{\text{Mol.-Gew. Säure}} \times \times \frac{1}{\text{Wertigkeit der Anionen}}$$



Si = Schweflige Säure, S = Schwefelsäure, Cl = Salzsäure, T = p-Toluolsulfonsäure, ● = Phosphorsäure

in logarithmischer Progression die Zeiten aufgetragen, die erforderlich sind, wenn ein Natrium-Phenol-Resol nach Säurezusatz eine vorgegebene höhere Viskosität er-

reichen soll. Auf der Abszisse ist der Quotient als Angabe des Säurezusatzes abgetragen.

Nach unserer Deutung des Resol-Zustandes kann der Zusatz von Säure in begrenzter Menge zu einem Natrium-Phenol-Resol Salzbildung mit dem komplexen Resolkation bedeuten, was durchaus einer Erhaltung des Komplexes bei gleichzeitiger Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration gleichkommt. Es bleibt dann einerseits der komplexe Aufbau nicht nur erhalten, sondern kann stärker betont werden, das Harz bleibt Resol im Gegensatz zum Novolak. Die Reaktionen der rechten Seite des in Abb. 3 gegebenen Schemas bleiben bestehen. Die Reaktionen werden andererseits durch die Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration beschleunigt, weil aus den p-ständigen Alkohol-Endgruppen durch Wegnahme von Hydroxyl das Carbeniumkation entsteht.

Der Härtungsvorgang, den wir für die Wärmehärtung beschrieben haben, bleibt also grundsätzlich erhalten, wird aber beschleunigt: Das Harz härtet weiter von Stufe zu Stufe, zwischen Resol- und Resitcharakter wechselnd. Im festen Harz ergaben sich daraus Maxima und Minima der Zerreißfestigkeit. Im weichen Harz nimmt die Viskosität schneller zu, wenn im Harz ein großer Anteil Resit, und langsamer, wenn wesentlich Resol entsteht. Bei einer vorgegebenen zu erreichenden Viskosität als Kennzeichen eines Härtungsgrades sinkt unter dem Einfluß der Wasserstoffionen umgekehrt die Härtungsdauer. Aber je nach dem Zustande, den das Harz mit steigendem Säurezusatz bei dieser Viskosität annimmt, wird nun die Härtungsdauer länger oder kürzer gefunden, als der Härtung durch die wachsende Kette entsprechen würde: Größer im Resolzustande mit den Igelmolekülen, kleiner im Resitzustande mit den Gittermolekülen. Daraus ergibt sich für jede Säure eine Stufenkurve, bei der dem Resit ein steiler Abfall, dem Resol ein flacher Verlauf der zum Erreichen einer gleichen, höheren Viskosität nötigen Härtungsdauer entspricht. Bei weniger starkem Wachsen der Ketten könnten auch Maxima und Minima gefunden werden.

Daß nun alle untersuchten etwa gleichstarken Säuren im Anfang der Härtung eine gemeinsame Stufenkurve für die Härtungsdauer ergeben, wenn nach Division der Säuremenge durch das Molekulargewicht weiter durch die Wertigkeit der Anionen dividiert wird, bestätigt, daß neben den Wasserstoffionen die Anionen der Säuren einen wesentlichen Einfluß bei der Härtung haben. Sie können die komplexen Kationen der Harze durch Salzbildung stabilisieren und bewahren dann den Charakter des Harzes als den eines Natrium-Phenol-Resols, das komplex zum Resit härtet.

Härtungen mit dreifach funktionellem Phenol

Wir wollen, wenn wir hier ein neues Härtungsprinzip beschreiben, nicht sagen, daß dieses das einzig mögliche sei. Wir wollen lediglich zeigen, daß bisher ein wesentliches und nicht zu umgehendes Prinzip unbekannt war, dessen Kenntnis erst eine ganze Reihe von Erfahrungen und Beobachtungen bei technischen Harzen zu deuten gestattet.

Als komplex in der reinen Form ist die Kationenbildung in den Harzen auf die Natrium-Phenol-Resole beschränkt. Bei Ammoniak-Resolen nahmen wir bereits die Verdrängung der Komplexfassung durch die Bildung von Aminen als wahrscheinlich an. Das ändert das Prinzip der Resol-Igel- und der Resit-Gittermoleküle selbstverständlich nicht; lediglich die Zusammenfassung der Ketten ist anders. Und wie bei Ammoniak-Resolen von vornherein zu erwarten ist, daß beim stärkeren Erwärmen Ammoniak abgegeben und die zu Aminen zusammengefaßten Phenolkerne jetzt direkt über Methylenbrücken verbunden werden, so ist bei den Natrium-Phenol-Resolen bei stärkerem Erwärmen ein Sprengen der Komplexe zu erwarten, weil dann die Protonenbindung im Chelatring gelöst wird. Damit wird die Alkoholgruppe in o-Stellung zur Bildung eines Chinonmethids oder bei Protonenüberschuß zur Bildung eines Carbeniumkations befähigt, wie Abb. 7 darstellt, und kann mit benachbart liegenden Phenolkernen in der noch freien, zweiten o-Stellung im Kern unter Bildung einer Methylenbrücke reagieren. Damit entstehen Vernetzungen über dreifach funktionelles Phenol im Gegensatz zum bis dahin tatsächlich nur zweifach funktionellen.

Wenn auch von Anbeginn an Reaktionen über dreifach funktionelles Phenol durch entsprechende Versuchsbedingungen erzwungen werden können, so läßt doch die Formulierung der Reaktionen zur Kettenbildung über Ionen oder polarisierbare Al-

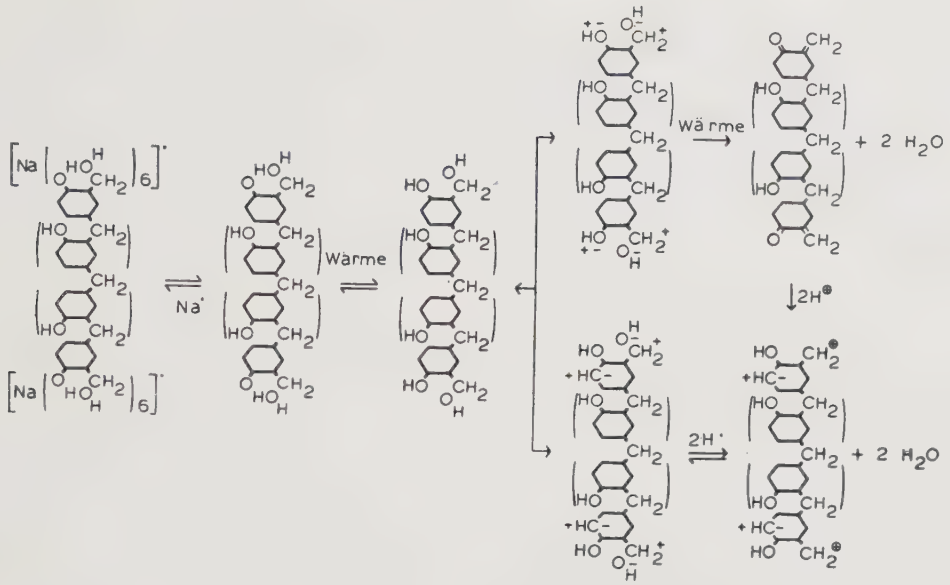


Abb. 7. Sprengung der Komplexe durch Wärme

kohole unter den bei der Herstellung der Harze in der Technik üblichen Bedingungen etwas anderes als Reaktionen des zweifach funktionellen Phenols als wahrscheinlich nicht erwarten, denn es lassen sich bifunktionelle Phenolalkohole wohl formulieren, schwerlich aber trifunktionelle. In Phenolen, Phenol-Alkoholen und Kettenmolekülen mit o-p′-Brücken sind polare „einsäurige" Carbeniumkationen, wie z. B. die der Formeln 1—3 in Abb. 8, durchaus wahrscheinlich, nicht aber die „zweisäurigen" der Formeln 5 und 6. Ohne weiteres ergibt sich dagegen, daß bei Ketten mit einer p-p′-Brücke die beim starken Erwärmen aus den Gittern frei werdenden o-Di-Alkohole nach Formel 4 in Abb. 8 als doppelte, „einsäurige" Carbeniumkationen vierfach funktionell sind. Das Harz kann am Schluß der Härtung darüber direkt vernetzt werden.

Es ist vorauszusehen, daß die Härtung über Gitterkationen auch in den Natrium-Phenol-Harzen nicht der Endzustand sein

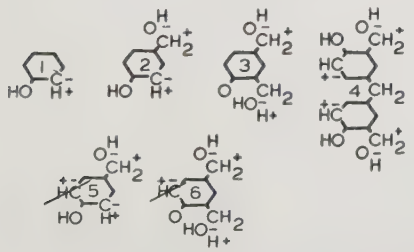


Abb. 8. Polarisierbarkeit von Carbenium-Kationen

muß, er kann es aber sein und ist es bei geringem Erwärmen oder bei Säurezugabe zum Natrium-Phenol-Resol.

Bei höherer Härtungstemperatur ist Vernetzung über im ganzen trifunktionelles Phenol wahrscheinlich. H. v. Euler hat bei Temperatursteigerung Vernetzungen über o-Chinonmethide, K. Hultzsch (2) über zyklische Chinoläther und Äthylenbrücken als normal angenommen.

Härtung von Novolak mit Hexamethylentetramin

Die mittelbare Härtung mit Hexamethylentetramin entspricht als Reaktion der Resolbildung aus Kettenmolekülen. Diese ergibt aber, da sie von o-Oxybenzylalkohol und o-Alkoholen der Ketten mit o-p′-Brücken ausgeht, einseitig zu einem Kation gefaßte Igelmoleküle. Die Novolak-Ketten, die durch eine p-p′-Brücke charakterisiert sind und deshalb o-o′-Di-Alkohole bilden können, werden dagegen sofort zweiseitig zu Kationen zusammengefaßt und bilden Gittermoleküle. Dieses Zusammenfassen zu Kationen, wenn auch vielleicht nicht komplex, so jedenfalls zu Aminbasen, kann durchaus nur ein Zwischenstadium sein. Es ist wieder vorauszusehen, daß die auch bei anderen als Natrium-Phenol-Harzen über Gitterkationen verlaufende Härtung nicht der Endzustand der Harze sein wird. Es tritt mit der stärkeren Erwärmung die direkte Vernetzung über dreifach funktionelles Phenol stärker hervor.

Zusammenfassung

Aus der Resolbildung als einer Bildung von Igelmolekülen aus o-Oxybenzylalkohol oder aus den o-Alkoholen von Kettenmolekülen mit vornehmlich o-p'-Brücken, die dabei einseitig zu Komplex- oder Aminkationen zusammengefaßt werden, wird die Härtung als Bildung von Gittermolekülen entwickelt. Auch diese sind — zumindest vorübergehend — Komplex- oder Aminkationen, in denen jetzt o-o'-Di-Alkohole von Kettenmolekülen mit einer p-p'-Brücke zweiseitig zusammengefaßt sind.

Bei den Natrium-Phenol-Harzen sind die zusammenfassenden Kationen Komplexe von 6 o-Alkoholen um ein Natrium als Zentralatom. Diese Komplexe wandeln sich während der Härtung zwischen Igel- und Gittermolekül hin und her wechselnd von den Igelmolekülen des o-Oxybenzylalkohols zu Gittermolekülen mit der stöchiometrisch längst möglichen Kette mit einer p-p'-Brücke.

Während der Härtung im Resitol-Zustande tritt deshalb wechselnd der Resol- und der Resit-Charakter hervor, jener im ganzen abnehmend, dieser sich verstärkend. Die Komplexe sind so stabil, daß diese Härtung als Endzustand der Natrium-Phenol-Harze bei Wärme- und Säurehärtung für das Resit angenommen werden kann, aber nicht der Endzustand sein muß. Die bisher angenommene Vernetzung über dreifach funktionelles Phenol kann durchaus als letztes Stadium folgen, aber folgt auch erst nach der Härtung über Harzbasen im Resol- und Resit-Zustande.

Mit einer Untersuchung der Harzbildung und Härtung durch Messen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und der Extinktion, einer Untersuchung der Verleimung von Metallen mit Natrium-Phenol-Resol, einer Untersuchung der Härtung durch Säurezusatz zu Natrium-Phenol-Resol und Heranziehen der aus der Literatur bekannten Forschungsergebnisse anderer wird diese Theorie belegt.

Literatur

1) Scheiber, J., Chemie und Technologie der künstlichen Harze (Stuttgart 1947).

2) Hultzsch, K., Chemie der Phenolharze (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950).

3) Ehlers, J. F., Kolloid-Z. **130**, 165 (1953)

4) Ehlers, J. F., Kolloid-Z. **131**, 137 (1953),

5) Ehlers, J. F., Kunststoffe **40**, 151 (1950).

6) Bratfisch, G., Diplomarbeit (Technische Universität Berlin-Charlottenburg 1950). Nicht veröffentlicht.

7) v. Euler, H., E. Adler, J. O. Cedwall und O. Törngren, Ark. **15** A, Nr. 11 (1941).

v. Euler, H., Kunststoffe **32**, 55 (1942).

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen (Staublabor)
(Direktor: Professor Dr. Karl Thomas)

Untersuchungen über den Kanteneinfluß bei der Adsorption an Quarz

Von Leonhard Miller

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. März 1953)

P. A. Thiessen (1) fand 1942 durch elektronenmikroskopische Beobachtung, daß Goldsol an Kaolin nur an den Kanten der Kriställchen adsorbiert wird. Im Anschluß daran versuchte L. Holzapfel (2) lichtmikroskopisch zu zeigen, daß auch am Quarz eine bevorzugte Kantenadsorption besteht, daß nämlich Galaktosekomponenten vor allem an den Kanten festgehalten werden.

Es wurde nun versucht, einen derartigen Kanteneffekt unabhängig von mikroskopischen Methoden nachzuweisen nach folgender Überlegung:

Zur Verfügung standen zwei Fraktionen Quarzmehl von verschiedener Feinheit, die aus einem gemeinsamen Mahlgut durch Schlämmen gewonnen wurden. Die eine Sorte, „Quarz, mittel", setzte sich in einem Zeitraum ab, der 6 Stunden nach der Aufschlämmung begann und nach weiteren 24 Stunden endete, bei einer Sedimentationshöhe von 10 cm. Die andere Fraktion, die sich dann — also 30 Stunden nach Beginn der Sedimentation — noch nicht abgesetzt hatte, wurde abzentrifugiert und als „Quarz, fein" bezeichnet.

Bestimmt man nun die spezifische Oberfläche der beiden Fraktionen, so hat man zwei bekannte Quarzoberflächen pro g, wobei die Fraktion „mittel" im Quadratmeter sehr viel weniger makroskopische Kanten enthält als die Fraktion „fein". Als „makroskopisch" gelten dabei auch die von Thiessen elektronenmikroskopisch beobachteten Begrenzungslinien der Kriställchen, während natürlich über die in atomaren Dimensionen vorkommenden Kanten und Fehlstellen, die auch noch eine optisch einwandfreie Oberfläche durchziehen, garnichts ausgesagt werden kann.

Man hat also verschiedene Häufigkeiten makroskopischer Kanten auf einem Quadratmeter und kann sehen, wie sich diese auf die Adsorptionsisothermen auswirken, die man dann natürlich ebenfalls auf 1 m^2 Oberfläche zu beziehen hat.

1. Das Quarzmehl und seine Oberflächenbestimmung

Verwendet wurden zwei verschiedene Feinvermahlungen von Quarz. Die erste, von der Quarzmühle Frechen stammend, wies einen höheren prozentualen Anteil der

feineren Fraktionen auf (Quarz I) als die zweite, die wir aus Dörentrup, Lippe, bezogen (Quarz II). Es zeigte sich jedoch, daß sich in der Feinfraktion von Quarz I die Verunreinigungen anreicherten, wie durch Abrauchen mit Flußsäure festgestellt wurde. Außer für die Ammoniakadsorption wurde daher für die Untersuchungen nur Quarz II verwendet, der auch in der Feinfraktion nur 0,36 % solcher Verunreinigungen aufwies.

Die Oberflächenbestimmung wurde nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) durch Adsorption von Stickstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft vorgenommen. Die Temperatur wurde durch ein Sauerstoff-Dampfdruck-Thermometer kontrolliert und während einer Messung als hinreichend konstant gefunden. Die Auswertung der Adsorptionsisothermen ließ sich befriedigend nach der „Punkt-B-Methode" vornehmen.

Die Ergebnisse dieser Oberflächenbestimmungen sowie der chemischen Analysen sind für die einzelnen Fraktionen in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 1

	Spezifische Oberfläche m^2/g	Gew. % Rückstand nach Abrauchen mit HF
Quarz I (roh, noch nicht fraktioniert)	6,02	1,69%
Quarz I, mittel	6,83	—
	6,83	
Quarz I, fein	16,48	7,03
	16,19	
	17,46	
Quarz II (roh, nicht fraktioniert)	3,4	0,18
Quarz II, mittel	7,8	
	7,32	0,20
	7,8	
Quarz II, fein	17,55	
	16,54	0,36
	16,54	
	17,06	

Bei den Untersuchungen wurden an einer Quarzprobe im allgemeinen zwei Adsorptionsisothermen gemessen, die Stickstoffisotherme zur Bestimmung der spez. Oberfläche und die Isotherme mit dem aktiven Gas, dessen Kantenadsorption untersucht werden sollte. Diese letztere Kurve wurde dann auf die an der gleichen Probe gefundene Oberfläche bezogen, weil dadurch die Fehlerquelle ausgeschlossen wurde, die von Feinheitsschwankungen innerhalb der einzelnen Fraktionen herrühren könnte. Es zeigte sich auch, daß die Oberfläche so empfindlich ist, daß man nur eine einzige Isotherme eines aktiven Gases an ihr bestimmen darf, wenn man reproduzierbare Ergebnisse erhalten will. Selbst Auspumpen bei 400 Grad kann den ursprünglichen Oberflächenzustand nicht wieder herstellen, und bei höheren Temperaturen treten tiefgreifende Veränderungen der Oberfläche auf, wie sie weiter unten beschrieben werden.

Einige Isothermen von Gasen und Methylenblau wurden, ohne Oberflächenbestimmung an der betreffenden Probe, auf einen mittleren Flächenwert der untersuchten Fraktion bezogen.

Vor den Adsorptionen wurden die Proben bei 350 Grad bis zu einem Druck von etwa 10^{-3} Torr ausgepumpt. Der so getrocknete Quarz ist allerdings noch nicht als völlig wasserfrei anzusehen, da über 400 Grad erneut eine stärkere Gasentwicklung einsetzt.

Die Erkennbarkeit eines „Kanteneffektes" hängt wesentlich von der Genauigkeit ab, mit der die spezifische Oberfläche zu bestimmen ist. Die Tabelle zeigt, daß die Ergebnisse für die gleiche Fraktion sich maximal um etwa 8 % voneinander unterscheiden. Zum sicheren Nachweis eines Kanteneinflusses muß man also verlangen, daß die Abweichungen der auf 1 m^2 bezogenen Adsorptionsisothermen voneinander deutlich größer sind als diese Schwankungsbreite bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

2. Adsorption von Ammoniak

Untersucht wurden je zwei Proben Quarz I aus der Mittel- und Feinfraktion. Das Adsorptionsgefäß wurde nach Ausheizen bei 350 Grad C im Thermostaten auf 25° C eingestellt. Die Ergebnisse der volumenometrisch gemessenen NH_3-Gasadsorption sind in Abb. 1 dargestellt.

M_1 und M_2 sind an zwei verschiedenen Proben von Quarz I, mittel, F_1 an einer Probe von Quarz I, fein, gemessen, wobei jedesmal die zugehörige spezifische Oberfläche bestimmt wurde. F_2 rührt von einer Probe her, an der kein eigener Oberflächenwert bestimmt wurde. Die adsorbierte Ammoniakmenge wurde hier auf einen Mittelwert der spezifischen Oberfläche bezogen, und es zeigt sich, daß diese Kurve am stärksten aus dem Rahmen fällt. Die drei anderen Kurven stimmen untereinander ver-

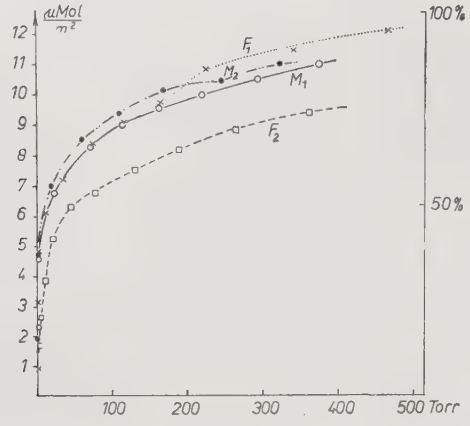


Abb. 1. Ammoniakadsorption, bezogen auf 1 m² Oberfläche
Linke Ordinate adsorbierte Mikromol/m², rechte Ordinate prozentuale Bedeckung der Oberfläche (%). Die *F*-Kurven beziehen sich auf feinen Quarz (16,5 m²/g), die *M*-Kurven auf mittleren Quarz (6,83 m²/g)

hältnismäßig gut überein und zeigen, daß hier keine bevorzugte Adsorption an makroskopischen Kanten nachweisbar ist.

Die rechte Ordinate der Abb. 1 gibt die prozentuale Bedeckung der Quarzoberfläche wieder, wobei für den Flächenbedarf eines NH_3-Moleküls 13,2 Å² angesetzt wurde. Man sieht, daß die Adsorptionsisotherme gegen eine 100%ige Bedeckung der Oberfläche strebt. Auch dies spricht für eine Flächenadsorption ohne Bevorzugung der Kanten.

3. Adsorption von Methylamin

Bei den 5 Kurven, die in Abb. 2 dargestellt sind, wurde an jeder Probe die spezifische Oberfläche bestimmt und die außerdem daran gemessene Methylamin-Isotherme darauf bezogen; völlig analog wie bei der NH_3-Adsorption, also auch bei 25°. Hier zeigt die mit F_{3s} bezeichnete Kurve einen deutlich von den anderen abweichenden Verlauf. Diese Kurve kam folgendermaßen zustande:

An einer Probe von Quarz II, fein, wurde in üblicher Weise die spezifische Oberfläche bestimmt. Es ergab sich der gut zu anderen Bestimmungen passende Wert von 17,06 m²/g. Darauf wurde die Probe, die sich in einem Quarzkölbchen befand, im Vakuum auf 1100° C erhitzt und nach dem Erkalten neuerdings die spezifische Oberfläche bestimmt. Jetzt ergaben sich 14,6 m²/g; es hatte also schon eine Sinterung begonnen. An dieser neuen Oberfläche wurde nun Methylamin adsorbiert, die Adsorptionsisotherme auf 14,6 m²/g bezogen

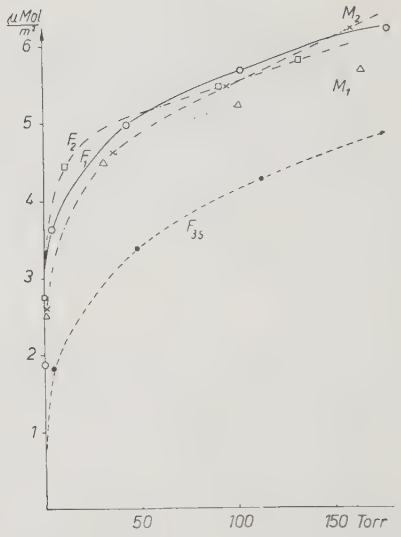


Abb. 2. Methylaminadsorption an Quarz. M_1 und M_2 an Quarz II, mittel, F_1 und F_2 an Quarz II, fein, F_{3s} an Quarz II, fein und auf 1100 Grad erhitzt.

und das Ergebnis als Kurve F_{3s} aufgezeichnet, wobei der Index s die Sinterung andeuten soll. Die deutlich verminderte Adsorption pro m² ist nur durch eine Abnahme der Adsorptionszentren beim Erhitzen zu erklären.

Herr Dr. Walkenhorst vom Bochumer Silikose-Forschungsinstitut war so freundlich, von den verwendeten Proben unseres Quarzpulvers elektronenmikroskopische Aufnahmen zu machen. Sie zeigten, daß eine sichtbare Abrundung der Ecken und Kanten bei 1100° noch nicht eingetreten ist, wohl aber scheinen die freien kleinsten Teilchen abgenommen zu haben, indem sie an größere angelagert wurden. Da sogar der auf Grund seiner spezifischen Oberfläche viel gröbere Quarz II, mittel, auf dem Quadratmeter mehr adsorbiert als der feinere, etwas angesinterte Quarz II, fein, kann man entweder annehmen, daß die Kinetik des Kristallgitters bei 1100° schon Störstellen auszuheilen vermag, oder den Einfluß des Wassers in Betracht ziehen, das nach Auspumpen bei 400° noch an der Oberfläche sitzt oder das zwischen 400 und 1000° erst aus SiOH-Gruppen gebildet und dann abgebaut wird. Nach einer ersten Schätzung handelt es sich dabei um 3—4 Mikromol pro Quadratmeter Oberfläche. Die Oberfläche wird beim Erhitzen offenbar schon so tiefgreifend verändert, daß die Kurve F_{3s} nicht mehr mit den anderen unmittelbar verglichen werden kann. Ähnliche Beobachtungen hat soeben aus

dem Institut von H. Kautsky E. Daubach (4) bekanntgegeben. Gewöhnliches Quarzpulver zeigt bei der Prüfung mit Rhodamin die Gegenwart von SiOH-Gruppen auf seiner Oberfläche. Wenn es aber auf 1200° erhitzt wird, verschwindet die Reaktion.

Ein Effekt makroskopischer Kanten wäre bei den vier übrigen Kurven zu suchen, von denen wieder zwei an Quarz II, mittel, und zwei an Quarz II, fein, gemessen sind. In dem Druckbereich bis zu 100 Torr liegen nun tatsächlich die *M*-Kurven unter den *F*-Kurven, was an einen Kanteneinfluß denken läßt. Die Abweichungen sind jedoch so klein und verwischen sich auch bei höheren Drucken, so daß mit völliger Sicherheit ein Kanteneffekt, der deutlich die Fehlergrenze überschreitet, nicht nachzuweisen ist.

4. Adsorption von Methylenblau

In einer Reihe von Vorversuchen wurde an chromatographischen Säulen von Quarzmehl bei mehreren Farbstoffen die Reihenfolge der Haftfestigkeit am Quarz bestimmt. Am stärksten wurde Pyronin festgehalten, dann folgte Methylenblau, Acridinorange, Thionin, Malachitgrün u. a. Daraufhin wurden am unfraktionierten Quarz I Adsorptionsisothermen von Pyronin und Methylenblau bestimmt. Diese zeigten, daß beim Pyronin Sättigung eintrat, wenn die Oberfläche mit einer 3fach-molekularen Schicht belegt war; bei Methylenblau dagegen war die Oberfläche schon abgesättigt, wenn sie zu etwa 30 % mit Farbstoffmolekülen belegt war.

Beim Methylenblau war also sicher nicht die ganze Quarzoberfläche wirksam, sondern es zeigten sich nur gewisse Zentren für die Adsorption wirksam, und es schien daher besonders geeignet, um den Einfluß makroskopischer Kanten zu untersuchen.

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden 1 g-Proben von Quarz mit 25 ml Farbstofflösung im Thermostaten 24 Stunden lang bei 25° C geschüttelt. Dann wurde der Quarz abzentrifugiert, die Konzentrationsänderung der Farbstofflösung kolorimetrisch gemessen und daraus die am Quarz adsorbierte Farbstoffmenge berechnet. So ergaben sich an Quarz II, mittel, und Quarz II, fein, die beiden in Abb. 3 dargestellten Adsorptionsisothermen.

Für die spezifische Oberfläche wurden dabei Mittelwerte aus den Ergebnissen ein-

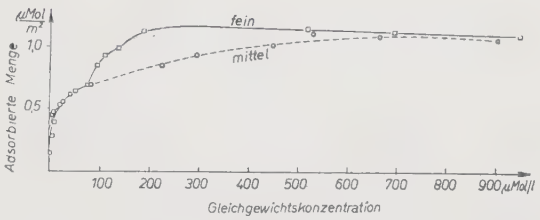


Abb. 3. Adsorption von Methylenblau an der Mittel- und Feinfraktion von Quarz II

gesetzt, die in der eingangs gebrachten Tabelle angegeben sind, und zwar für Quarz II, mittel, 7,64 m^2/g und für Quarz II, fein, 16,88 m^2/g.

Die Abweichung der beiden Kurven voneinander geht hier bis zu etwa 30 % und liegt somit außerhalb der Fehlergrenze. Man kann also wohl hier von einem Adsorptionseffekt makroskopischer Kanten sprechen. Eine quantitative Verfolgung des Ergebnisses und auch die Deutung der unerwarteten Erscheinung, daß sich die Sättigungskonzentrationen der beiden Fraktionen einander wieder angleichen, sei aber zurückgestellt, bis ein größeres Untersuchungsmaterial vorliegt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Häufigkeit makroskopischer Kanten auf einem Quadratmeter Oberfläche läßt sich leicht abschätzen, wenn man zur Vereinfachung annimmt, daß sich das Pulver aus lauter gleich großen Würfelchen von der Kantenlänge r zusammensetzt. Dann ist die Oberfläche von einem Gramm (spezifische Oberfläche) gleich der Oberfläche des Einzelwürfels mal deren Zahl in einem Gramm. Diese Zahl n findet man, indem man 1 g durch das Gewicht eines Einzelwürfels teilt, welches $r^3\gamma$ ist (γ=spez. Gewicht). Es wird also $O = 6r^2/r^3\gamma = 6/r\gamma$. Ebenso findet man die „spezifische Kantenlänge" $L = 12\ r\ .\ n = 12\ r/r^3\gamma = 12/r^2\gamma$.

Die Kantenlänge, die auf einen Quadratmeter trifft, hat man nun sofort, wenn man L/O bildet:

$$L/O = 2/r.$$

Wendet man, zur Gewinnung eines Überblicks über die Größenordnungen, diese Dimensionsbetrachtungen auf unsere beiden Quarzfraktionen an, so kann man sagen, daß sich die mittleren Teilchengrößen umgekehrt verhalten wie die spezifischen Oberflächen und daß die auf 1 m^2 treffende makroskopische Kantenlänge proportional der spezifischen Oberfläche ist. Bei der Feinfraktion würde also auf 1 m^2 mehr als

die doppelte Länge makroskopischer Kanten treffen als bei der Mittelfraktion. Dennoch war bei Ammoniak und Methylamin kein Kanteneffekt zu finden, der größer als 10 % ist, und auch beim Methylenblau ist die Adsorption auf 1 m² nicht proportional der makroskopischen Kantenlänge, wenn sich auch eine gewisse Kopplung mit dieser Größe bemerkbar macht. Doch ist wohl bei größeren Molekülen, die sich an mehreren Stellen verankern, eine selektive Kantenadsorption zu erwarten, weil die makroskopischen Kanten sicherlich eine Häufung aktiver Zentren darstellen.

Zu der von L. Holzapfel vertretenen selektiven Kantenadsorption von Galaktose wäre außerdem folgendes zu bemerken: Eigene Versuche an unserem Quarzmehl, das allerdings nicht frisch gebrochen war, ergaben in der chromatographischen Säule wie auch bei der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme eine stärkere Oberflächenbindung für Methylenblau im Vergleich zu Galaktose, und es ist unwahrscheinlich, daß das kleinere Galaktosemolekül eine spezifischere Kantenadsorption zeigen soll als das Methylenblaumolekül.

Und tatsächlich ist auch ein indirekter Beweis gegen eine bevorzugte Adsorption von Galaktose an makroskopischen Quarzkanten in der Arbeit von Engel und Holzapfel(2) enthalten. In Abb. 1 wird dort gezeigt, daß strenge Proportionalität zwischen Oberflächengröße und adsorbierter Zuckermenge besteht, wobei ausdrücklich angegeben ist, daß die Variation der Oberflächengröße durch Variation der Korndurchmesser zustande kam. Diese Proportionalität bedeutet aber, daß nur die Flächen und nicht die Kanten adsorptiv wirksam sind.

Die später von Holzapfel lichtmikroskopisch gezeigten Osazonkristalle, die sich an Quarzkanten absetzten und die angeblich dort sitzende Galaktose anzeigten, dürften wohl auf eine Art Kristallkeimwirkung zurückzuführen sein.

Bei der Ausführung der Analysen sowie bei der Bestimmung der Methylenblauisothermen erfreute ich mich der verständnisvollen Hilfe der Herren Fitzek und Bohn.

Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung der Kohlenbergbauberufsgenossenschaft Bochum durchgeführt.

Zusammenfassung

Der Einfluß makroskopischer Kanten auf die Adsorption an Quarz wird untersucht an Fraktionen verschiedener Feinheit, dadurch, daß die Adsorptionsisothermen auf 1 m² Oberfläche bezogen werden.

Für Ammoniakgas ergibt sich keinerlei Einfluß makroskopischer Kanten zu erkennen; bei der Adsorption von Methylamin liegen Abweichungen im Sinne des Kanteneffektes noch innerhalb der Fehlergrenzen. Bei Methylenblau dagegen zeigt sich ein Kanteneinfluß durch eine pro Quadratmeter erhöhte Adsorption am feinen Quarz.

Literatur

1) Thiessen, P. A., Z. Elektrochemie **48**, 675 (1942).
2) Engel, W. u. L. Holzapfel, Kolloid-Z. **119**, 160 (1950).
3) Holzapfel, L., Z. Elektrochemie **55**, 577 (1951).
4) H. Kautsky u. E. Daubach, Z. Naturforsch. **8b**, 58 (1953).

Über den Einfluß des Grenzflächenverhaltens bei der Erzeugung von Schallimpulsen mit ferromagnetischen Sedimenten.

Von Hans Heinrich Rust, Hamburg

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1953)

Wird eine Spule in ein ferromagnetisches Sediment eingelagert, so lassen sich unter der Voraussetzung, daß die Spule mit kurzdauernden Impulsen hoher Stromstärken gespeist wird, Schallimpulse erzeugen, die aus einer Volumenänderung des Sediments resultieren, wie Rust (1) gezeigt hat. Abb.1 stellt eine hierfür verwendbare Schaltanordnung dar, Abb. 2 den Sedimentbehälter mit Spule. Wird die Hilfsfunkenstrecke des Schaltrohres durch die Taste betätigt, so bricht infolge Vorionisierung die Entladung über die Hauptfunkenstrecke durch und der Kondensator entlädt sich über die Sedimentspule, die sehr niedrigen komplexen

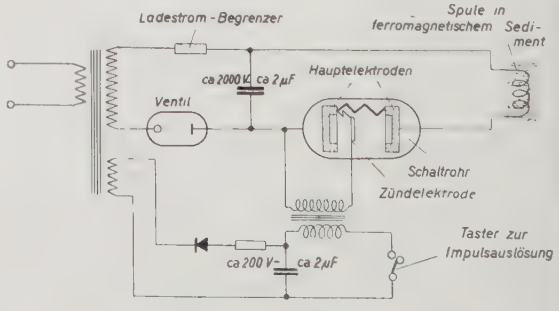


Abb. 1. Schaltanordnung zur Erzeugung von Schallimpulsen mittels Kondensatorentladungen über die im ferromagnetischen Sediment eingelagerte Spule

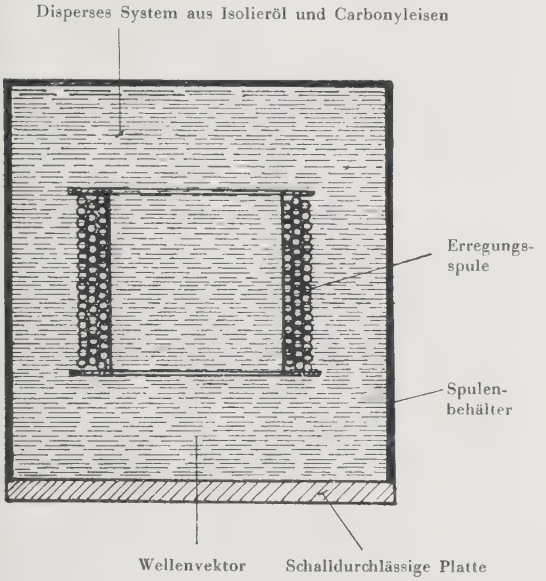


Abb. 2. Prinzipielle Anordnung zur Erzeugung von Schallimpulsen mit Hilfe von ferromagnetischen Sedimenten

Widerstand aufweist. Der hierbei auftretende Maximalstrom beträgt einige Hundert Ampere. Hierbei überlagern sich verschiedene Effekte, die zur Schallimpulserzeugung beitragen. — Außer der Volumenmagnetostriktion der ferromagnetischen Teilchen (Carbonyleisenpulver) spielt noch bei direkt in das Sediment eingebetteten Spulen (gemäß Abb. 1) die elektrodynamische Kraftwirkung zwischen den Spulenwindungen eine Rolle (2). Neben diesen beiden Komponenten soll noch eine weitere erörtert werden, deren Ursache im Grenzflächenverhalten zwischen den ferromagnetischen Partikeln begründet liegt. Dieser Beitrag zur Beeinflussung des Volumens des dispersen Systems setzt maximale Grenzflächenaktivität sowie schnell sich ändernde magnetische Felder innerhalb des Systems voraus. Unter diesem Gesichtspunkt und unter der Voraussetzung, daß das ferromagnetische Dispersum Magnetostriktion aufweist, sollen die folgenden Betrachtungen gelten; sie stützen sich auf die Beobachtung, daß bei Vorliegen von Grenzflächenaktivität im Sediment Schallimpulse höherer Intensität zustande kommen und daß nach Stromdurchgang durch die Sedimentspule Dilatanz (3) auftritt; sie ist durch die schalldurchlässige Trolitulplatte des Sedimentbehälters (Abbildung 2) zu beobachten. — Wird für die Herstellung des ferromagnetischen Sediments ein dipolfreies Dispersionsmittel gewählt, dem ein Träger permanenter Dipole in so schwacher Konzentration zugesetzt wurde, daß die Wahrscheinlichkeit für polare Assoziation klein wird, so bewirken die permanenten molekularen Dipole, wie Wolf (4) gezeigt hat, eine erhebliche Erniedrigung der freien Grenzflächenenergie bei Aneinanderlagerung der Teilchen. Kleine Grenzflächenenergie bedeutet aber, wie ohne weiteres aus der Dupréschen Beziehung für die Haftarbeit

$$H = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{1,2}$$

(worin σ_1 = freie Oberflächenenergie des Dispersionsmittels
σ_2 = freie Oberflächenenergie des ferromagnetischen Teilchens,
$\gamma_{1,2}$ = freie Grenzflächenenergie der Grenzflächenpartner)

folgt, große Haftarbeit und damit Haftung. Es tritt eine durch die Dipolkräfte verursachte engere Aneinanderlagerung der Partikeln ein, als dies bei dipolfreiem Dispersionsmittel der Fall ist, wie Rust in anderem Zusammenhang gezeigt hat (5). Der Unterschied zwischen den Partikelabständen in dipolhaltigen und dipolfreien ferromagnetischen Sedimenten läßt sich sehr schön nachweisen, wenn die Selbstinduktionen von Spulen, die sich in derartigen Sedimenten befinden, ermittelt werden; beim dipolhaltigen ergibt sich eine größere Selbstinduktion, woraus eine höhere wirksame Permeabilität folgt. Das bedeutet aber kleineren Abstand zwischen den ferromagnetischen Partikeln. Dieser Befund ist wie folgt zu deuten. Auf Grund der Untersuchungen und Überlegungen von Manegold, Hofmann und Solf (6) ist die ideale Achterpackung bei unären Kugelsystemen, wie im vorliegenden Falle, die wahrscheinlichste. Die dichteste Zwölfer-Pakkung erfordert systematische Platzierung jedes Bausteines. Bei dipolfreiem Dispersionsmittel wird demnach im wesentlichen Achterpackung vorliegen. Dagegen ist bei maximaler Grenzflächenaktivität zu erwarten, daß infolge des Bestrebens enger Aneinanderlagerung eine zwischen der Achter- und Zwölfer-Packung liegende eintritt. Es ist also ohne weiteres einleuchtend, daß unterschiedliche Strukturen dieses unären Systems zustande kommen. —

Werden nun eine oder mehrere Größen der Dupréschen Beziehung geändert, so ändert sich die Haftung und damit der gegenseitige Abstand der Partikeln. So ist es denkbar, daß infolge Änderung der freien Oberflächenenergie des durch Längs- und Volumenmagnetostriktion veränderten fer-

romagnetischen Teilchens neue Grenzflächenverhältnisse geschaffen werden, die eine Beeinflussung der Haftung hervorrufen können*). Änderung der Haftung bedeutet aber Dilatation bzw. Kompression der Solvathülle jedes ferromagnetischen Teilchens. Aus dem Zusammenwirken aller Teilchen folgen Volumenänderungen des gesamten dispersen Systems. — Bei Verwendung von Carbonyleisen-Sedimenten ist ein Überblick über das Geschehen in der Kapillarfläche besonders erschwert, weil das Material der äußeren Kugelschale des Carbonyleisenteilchens, das aus Eisen mit wechselndem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt besteht, nicht definiert ist**).

Nebenher soll noch darauf hingewiesen werden, daß auch infolge von Dilatanz möglicherweise unter dem Einfluß von sich schnell ändernden magnetischen Kraftfeldern Volumenänderungen eintreten könnten. Bei magnetischer Durchflutung des Sediments sind Platzwechselvorgänge dahingehend zu erwarten, daß sich die Partikeln feldgerecht orientieren, d. h. das Bestreben haben, sich so zu lagern, daß sie sich in Form nebeneinander liegender Perlenketten ordnen, wobei die Perlenschnüre den Feldvektoren entsprechen. Aus diesen Umlagerungen können andere Packungen resultieren. Es ist aber fraglich, inwieweit solche Umlagerungen wegen der Massenträgheit des dispersen Systems bei schnellen Kraftfeldänderungen eintreten. Andeutungsweise sind sie vorhanden, da, wie schon erwähnt, nach Kondensatorentladungen über die im Sediment befindliche Spule Dilatanz zu beobachten ist. —

Die vorstehenden Überlegungen lassen erkennen, daß der Wirkungsmechanismus der Schallimpuls-Erzeugung durch ferromagnetische Sedimente recht komplizierter Natur ist. Vor allem ist schwer abzuschätzen, in welcher Weise die einzelnen Komponenten einander überlagern. — Im statischen Fall sind die Verhältnisse noch verhältnismäßig leicht zu überblicken. Dynamisch gesehen liegen die Dinge viel verwickelter; so ist es wahrscheinlich, daß bei der Auswirkung der Dilatanz Platzwechselvorgänge nicht in der üblichen Weise auftreten, indem sich die Struktur des Systems ändert, sondern es sind vielmehr elastische Deformationen der Partikeln zu erwarten. Diese Ansicht wird durch Beobachtungen von Rust (5) gestützt, wonach bei statischer mechanischer Beanspruchung des dispersen Systems massenhaft Platzwechselvorgänge eintreten, bei kurzseitiger jedoch nicht. Das ist leicht nachzuweisen, wenn man die Selbstinduktion einer im Sediment eingelagerten Spule nach stattgefundener Beanspruchung als Funktion der Zeit mißt. Dabei kommt man zu folgendem Resultat. Nach leichtem Druck auf das disperse System ergibt sich eine irreversible Induktivitätsänderung; nach kurzzeitiger Beanspruchung (kurzer, harter Schlag gegen das Sedimentgefäß) tritt eine Induktivitätsänderung ein, die vollständig reversibel ist. Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei der kurzzeitigen Beanspruchung nicht mit einer Strukturänderung zu rechnen ist. Allerdings ist wegen der dabei auftretenden Relaxationszeit wahrscheinlich, daß neben elastischer Deformation der Partikeln auch reversible Bindungsänderungen eintreten werden.

Zusammenfassung

Bei der Erzeugung von Schallimpulsen mittels Kondensatorentladungen auf eine in ein Carbonyleisenpulver-Sediment eingebettete Spule ist neben dem Effekt der Volumenmagnetostriktion und der elektrodynamischen Kraftwirkung zwischen den Spulenwindungen eine weitere, das Gesamtvolumen des Sediments verändernde Komponente zu erwarten, die im Grenzflächenverhalten zwischen den ferromagnetischen Partikeln begründet ist. Sie wird darauf zurückgeführt, daß bei Verwendung eines grenzflächenaktiven Dispersionsmittels (permanente molekulare Dipole in geringer Konzentration, so daß keine Neigung zu Assoziationen vorliegt) unterschiedliche Haftung zwischen den Partikeln eintritt, wenn durch Volumenmagnetostriktion und Linearmagnetostriktion bedingte Grenzflächenveränderungen herbeigeführt werden. Weiter wird erörtert, daß auch infolge von Dilatanz, die nach Stromdurchgang durch die Sedimentspule zu beobachten ist, Volumenänderungen des Systems bewirkt werden können.

Literatur

1) Rust, H. H., Z. angew. Physik **3**, 9 (1951).
2) Rust, H. H. und P. Pilz, Z. angew. Physik **3**, 379 (1951).
3) Freundlich, H. und H. L. Röder, Trans. Far. Soc. **34**, 308 (1938).
4) Wolf, K. L., Die Chemie **55**, 295 (1942).
5) Rust, H. H., Arch. elektr. Übertrg. **5**, 67 (1951).
6) Manegold, E., R. Hofmann und K. Solf, Kolloid-Z. **56**, 142 (1931).
7) Brill, R., Z. Kristallographie **68**, 387 (1928).
8) Schleoht, L., W. Schubardt und F. Duftschmid, Z. Elektrochemie **37**, 485 (1931).

*) Man könnte auf die Vermutung kommen, daß hierbei der magnetokalorische Effekt die Grenzphase thermisch beeinflußt (mit wachsender Temperatur nimmt die Oberflächenenergie ab) und die Größe der Haftung geändert wird; bei den in Frage kommenden Frequenzen muß jedoch angenommen werden, daß wegen der Relaxationszeit des magnetokalorischen Effekts Temperaturänderungen gar nicht auftreten.

**) Die Carbonylpartikeln zeigen eigenartigen Aufbau; sie bestehen aus submikroskopischem kristallinen Kern (7), der von mehreren konzentrischen Eisenschalen mit wechselndem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt umgeben ist (8).

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien

Rheologische Verteilungsfunktionen*)

Von B. Gross

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1952)

Einleitung

Die Arbeiten, über die ich berichten möchte, stellen eine Fortsetzung und Weiterführung der klassischen Nachwirkungstheorie dar, wie sie auf Maxwell, Boltzmann, Wiechert und neuerdings Bekker zurückgeht. Es handelt sich also um eine rein phänomenologische Betrachtungsweise und sie schließt nur lineare Vorgänge ein. Man könnte natürlich fragen, wie weit es heute berechtigt ist, sich auf solche Vorgänge zu beschränken; es ist zuzugeben, daß die nicht-linearen Theorien, wie sie von Reiner und Rivlin sowie Caffyn entwickelt werden, große Zukunft haben. Andererseits wird man in erster Näherung doch immer auf die lineare Theorie zurückkommen, welche die Möglichkeit bietet, diese Vorgänge in einer systematischen und vollständigen Weise darzustellen und so der Behandlung eine innere Geschlossenheit gibt, auf die ich nicht gerne verzichte. Ich kann hier nur die allgemeinen Grundlagen und Zusammenhänge darstellen; in bezug auf Einzelheiten muß ich auf die Originalarbeiten verweisen**).

I. Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

a) Bestimmung aus der Relaxationskurve

Ich möchte ausgehen von der Relaxationskurve. Wenn man an einem viskoelastischen oder nachwirkenden Körper eine plötzliche Deformation α_o erzeugt oder anlegt, so fällt die Spannung σ zeitlich ab. Wenn man also das Spannungs-Zeit-Diagramm darstellt, dann hat es etwa die Form von Abb. 1. Der zeitabhängige Anteil $\overline{\Psi}(t)$ wird als Relaxationsfunktion bezeichnet, so daß man schreiben kann

$$\sigma = [E_o + \overline{\Psi}(t)]\,\alpha_o, \qquad [1]$$

wobei der Endwert E_o den statischen Elastizitätsmodul ergibt. Für die Relaxationsfunktion wird in der ursprünglichen Maxwellschen Theorie und allen Theorien derselben Art ein exponentieller Abfall gefordert. Man hat jedoch gefunden, daß die Zeitabhängigkeit im allgemeinen nicht durch eine reine Exponentialfunktion dargestellt werden kann. Man hat dann rein empirisch versucht, sie durch eine Summe von Exponentialfunktionen anzunähern; auch dies hat sich im allgemeinen Fall als nicht ausreichend erwiesen. Man ist also schließlich dazu gekommen, aus der diskontinuierlichen Verteilung von Exponentialfunktionen zu einer kontinuierlichen überzugehen und zu schreiben

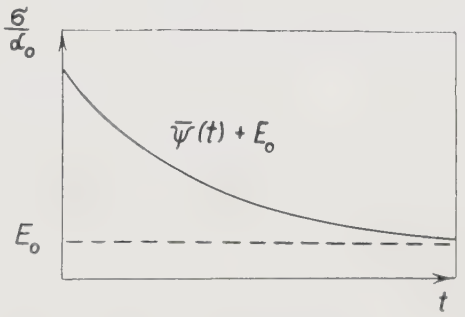


Abb. 1. Relaxationskurve

$$\overline{\Psi}(t) = \bar{\beta} \int_0^\infty e^{-t/\tau}\, \overline{F}(\tau)\, d\tau, \qquad [2]$$

wobei $F(\tau)$ die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten ist, die in allen neueren Arbeiten eine große Rolle spielt, von der ich aber betonen möchte, daß sie keineswegs ein neuer Begriff ist, sondern schon von Wiechert [1] vor beinahe 100 Jahren eingeführt wurde. Der Koeffizient $\bar{\beta}$ ist ein Normierungsfaktor.

In der klassischen Betrachtungsweise ging man von der Annahme aus, daß es auf Grund allgemeiner theoretischer — vielleicht wahrscheinlichkeitstheoretischer oder statistischer — Betrachtungen möglich ist, für den allgemeinen festen Körper einen Ausdruck für $F(\tau)$ anzugeben oder abzuleiten. Wiechert (1) hat eine solche Rechnung durchgeführt, er hat für F eine Gaußsche Verteilungskurve (in Funktion von

*) Vortrag, gehalten auf der 2. Deutschen Rheologentagung in Berlin, 24. — 27. September 1952.

**) Eine ausführliche Behandlung und Bibliographie findet sich in einer soeben erschienenen Monographie des Verfassers „Mathematical Structure of Theories of Linear Viscoelasticity", (Paris 1953) (Nr. 1190 der Sammlung „Actualités Scientifiques").

ln τ) erhalten und gezeigt, daß hiermit die Verhältnisse besser erfaßt werden als mit Hilfe der einfachen Exponentialfunktion. Weitere Rechnungen darüber sind vor allem von K. W. Wagner (2) für Dielektrika angestellt worden; im elektrischen Fall spielen nämlich ganz entsprechende Probleme eine Rolle. Die Wiechert-Wagnersche Funktion findet sich in Tabellenform bei Jahnke-Emde.

Nun hat sich neuerdings der Standpunkt verschoben. Man glaubt nicht mehr, daß es möglich ist, auf allgemein-theoretischer Grundlage eine einzige Verteilungsfunktion abzuleiten. Man ist vielmehr der Ansicht, daß die Verteilungsfunktion eine spezifische Materialfunktion ist, die für jedes Material eine andere Form haben kann. Es handelt sich also nun nicht mehr darum, die Verteilungsfunktion „a priori" theoretisch zu bestimmen, sondern sie aus den experimentell gemessenen Werten und Versuchsergebnissen abzuleiten. Das heißt also, angewendet auf die Relaxationsfunktion, wir müssen nunmehr $\overline{\Psi}(t)$ als gegeben betrachten und hieraus, also aus Gl. [2], $\overline{F}$ berechnen. Führt man in Gl. [2] eine Variablentransformation $s = 1/\tau$ ein, so erhält man leicht

$$\overline{\Psi}(t) = \int_0^\infty \overline{N}(s)\, e^{-ts}\, ds, \qquad [3]$$

mit

$$\overline{N}(s) = \overline{\beta}\, \overline{F}(1/s)/s^2. \qquad [4]$$

Die Gl. [3] stellt eine Laplace-Transformation dar. Die Umkehrung dieser Transformation ist heute bekannt, sie ist ausführlich von Bromwich und Wagner, sowie von Doetsch und Widder behandelt worden. — In ausführlichen Tabellen finden sich die Umkehrfunktionen für ein analytisch gegebenes $\Psi(t)$ aufgeführt. Mit Hilfe einer solchen Tabelle kann man im allgemeinen sofort, oder eventuell nach einigen Umrechnungen, die Funktionen $\overline{N}(s)$ und somit $F(\tau)$ bestimmen, die zu einem gegebenen $\Psi(t)$ gehören. Zumindest in allen mir bekannten praktischen Fällen führt ein solches Verfahren zum Ziel. Man hat an dieser Methode eine gewisse Kritik geübt. Ich möchte demgegenüber aber betonen, daß es mir nicht gerechtfertigt erscheint, die strengen Umkehrungsmethoden durch zum Teil sehr empirische Methoden zu ersetzen, bei denen eventuell die Exponentialfunktion durch eine Kastenfunktion oder $s\, e^{-ts}$ durch eine δ-Funktion ersetzt wird. Es ist dann schwer zu übersehen, welchen Fehler man begeht. Wir wollen uns also nun damit begnügen, daß $\overline{F}$ prinzipiell bestimmbar ist. Die Betrachtungsweise mit Einführung der Laplace-Transformation ist, soweit mir bekannt, zuerst von S. Whitehead (3) auf der ersten englischen Rheologentagung gebracht worden.

b) Bestimmung mittels des komplexen Elastizitätsmoduls

Die Relaxationskurve ist natürlich nicht die einzige Funktion, durch die man das Verhalten eines visko-elastischen Körpers charakterisieren kann. Mindestens ebenso wichtig, oder vielleicht noch wichtiger, ist die Betrachtungsweise mit Hilfe des dynamischen Elastizitätsmoduls. Dazu wird angenommen, daß der Körper einer sinusförmigen Verformung (Dehnung) $\alpha = \alpha_0\, e^{i\omega t}$ unterworfen wird, und wir betrachten die Spannung σ im eingeschwungenen Zustand, wobei wir auf den Übergangsvorgang nicht näher eingehen. Man kann dann zeigen, daß die Spannung gleichfalls sinusförmigen Verlauf hat. Es ergibt sich aber, daß sie nicht mehr in Phase mit der Deformation ist, sondern daß neben der Komponente in Phase auch eine um 90° phasenverschobene Komponente auftritt, so daß

$$\sigma = [E_0 + E_1(\omega) + iE_2(\omega)]\, \alpha \qquad [5]$$

wird, wobei E_0 wieder der statische Elastizitätsmodul ist. Man hat also nunmehr einen komplexen Elastizitätsmodul, der eine Funktion der Frequenz ist. Daher wird er auch vielfach als dynamischer Elastizitätsmodul bezeichnet. Er ist

$$E^*(i\omega) = (E_0 + E_1) + iE_2. \qquad [6]$$

Die Komponente $E_0 + E_1$ entspricht einem rein elastischen Vorgang ohne Energieverlust, die Komponente $i\, E_2$ der inneren Reibung, also einem Vorgang mit Energieverlust. Vielfach wird statt dieser zwei Komponenten auch die dynamische Viskosität

$$\eta = E_2(\omega)/\omega \qquad [7]$$

eingeführt, wie sie vor allem von Kuhn (4) benutzt worden ist.

Selbstverständlich muß der komplexe Elastizitätsmodul aus der Relaxationsfunktion bestimmt werden können; dies folgt aus der Annahme der Linearität der Vorgänge, die wir allem zu Grunde legen. Die Rechnung führt auf eine Fourier-Transformation

$$E^*(i\omega) = E_0 + i\omega \int_0^\infty \overline{\Psi}(\tau)\, e^{-i\omega\tau}\, d\tau. \qquad [8]$$

Für die Praxis ist noch wichtig, daß eine Beziehung zwischen E_1 und E_2 oder auch zwischen η und E_1 besteht. Sie hat die Form

$$\eta(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty E_1(u)\frac{du}{u^2-\omega^2}. \qquad [9]$$

Mit Hilfe dieser Beziehung kann man also den Energieverlust und die dynamische Viskosität berechnen, wenn auch nur die rein elastische Komponente des dynamischen Elastizitätsmoduls in Funktion der Frequenz über ein hinreichend weites Intervall gegeben ist. Es besteht auch eine weitere Beziehung, welche es umgekehrt gestattet, aus dem Energieverlust die elastische Komponente zu berechnen. Im Prinzip würde es also genügen, nur die eine Komponente experimentell zu bestimmen, die andere kann dann theoretisch erhalten werden. Man kann aber auch umgekehrt beide Komponenten messen und sehen, wie weit die Gl. [9] erfüllt ist. Dies ist ein Test, der zeigen kann, wie weit die Grundannahme der Linearität erfüllt ist.

Hier interessieren jedoch diese Beziehungen im wesentlichen insofern, als sie für die Erfassung der Verteilungsfunktion von Bedeutung sind. Betrachten wir wieder die beiden Gleichungen [2] und [8]. Die erste transformierte $\bar{F}$ in Ψ, die zweite $\bar{\Psi}$ in E^*. Man gelangt also von F zu E^* durch einen Prozeß, der hier in zwei Schritten durchgeführt wurde. Es besteht aber dann offensichtlich auch eine direkte Beziehung zwischen Ψ und E^*, die also in einem einzigen Schritt von der Verteilungsfunktion zum komplexen Elastizitätsmodul führt. Man erhält sie, wenn man in Gl. [8] die Funktion Ψ durch ihren Wert aus Gl. [2] einsetzt, die Integrationsfolge vertauscht, eines der entstehenden Integrale auswertet und damit den ursprünglichen Integrationsprozeß in einen einzigen Schritt umwandelt. Das Resultat ist

$$E^*(i\omega) = E_o + i\omega\int_0^\infty \frac{N(s)}{s+i\omega}ds. \qquad [10]$$

Eine analoge Beziehung im elektrischen Fall wurde schon 1907 von v. Schweidler (5) angegeben, sie findet sich in allen neueren Arbeiten wieder, entweder in der komplexen Form oder separiert für die reale und imaginäre Komponente.

Hier stoßen wir nun wieder auf ein Problem derselben Art wie schon eingangs erwähnt wurde. Die früheren Autoren sahen F oder $\bar{N}$ als gegeben an und berechneten hieraus E^*. Heute aber ist das Umkehrproblem von Wichtigkeit: Gegeben $E^*(i\omega)$, gesucht $N(s)$. Dieser Gedankengang wurde meines Wissens zuerst von Fuoss und Kirkwood (6) 1941 ausgesprochen. Diese Autoren zeigten, daß Gl. [10] wesentlich einfacher zu behandeln ist als Gl. [2]. Wenn nur ein analytischer Ausdruck für $E^*(i\omega)$ gegeben ist, kann man auf relativ einfache Weise N berechnen, nämlich ohne Integration durch eine rein algebraische Operation im Komplexen. Die Formel, die Fuoss und Kirkwood angegeben haben, lautet

$$\bar{N}(\omega) = \frac{1}{2\pi i\omega}\{E^*(\omega e^{i\pi}) - E^*(\omega e^{-i\pi})\}. \qquad [11]$$

Um N zu berechnen, muß man also in dem Ausdruck für E^* eine Variablentransformation vornehmen und den sich ergebenden komplexen Ausdruck nach Gl. [11] berechnen. Dies erfordert vielleicht einige Erfahrung im komplexen Rechnen, aber nicht einmal Kenntnis der Integralrechnung. Es ist eine einfache Methode, die schon in großem Maßstab in der elektrischen Literatur angewendet worden ist. Sie ermöglicht, aus dynamischen Messungen rasch auf die Verteilungsfunktion zu schließen.

Wir folgern also: Sowohl, wenn die Relaxationsfunktion, wie wenn der komplexe Elastizitätsmodul gegeben ist, kann die Verteilung der Relaxationszeiten berechnet werden.

c) Schematische Darstellung

Wir wollen nun die erhaltenen Beziehungen schematisch in einem Diagramm darstellen. Zwei Funktionen, die wie $\bar{\Psi}$ und $\bar{F}$ durch eine Integrationsformation zusammenhängen, ordnen wir verschiedenen Niveaus zu, und zwar so, daß die Funktion, die unter dem Integralzeichen steht, in das untere Niveau kommt, die Funktion, welche durch das Integral dargestellt wird, in das obere. Übergang von einem Niveau zum andern bedeutet also Anwendung einer Integraltransformation auf die Funktion im Grundniveau, Übergang von oben nach unten Umkehrung dieser Transformation. Natürlich ist die Zuordnung bis zu einem gewissen Grad willkürlich und hängt von den gewählten Ausgangsgleichungen ab. Hier wollen wir von den Gl. [2] und [8] aus-

gehen. Dann kommen also die 3 Funktionen F, Ψ, E^* zunächst in 3 übereinanderliegende Niveaus, wie es die Abb. 2 zeigt. Die Verbindungsstriche zwischen den Niveaus symbolisieren die Integralbeziehungen. Wie Gl. [11] zeigte, besteht nun auch eine direkte Beziehung zwischen dem Grundniveau und dem obersten Niveau, das heißt, man kann auch auf einem „Nebenweg" direkt von $\bar{F}$ zu E^* gelangen und umgekehrt. In der Abb. ist dies durch eine Seitenverbindung dargestellt.

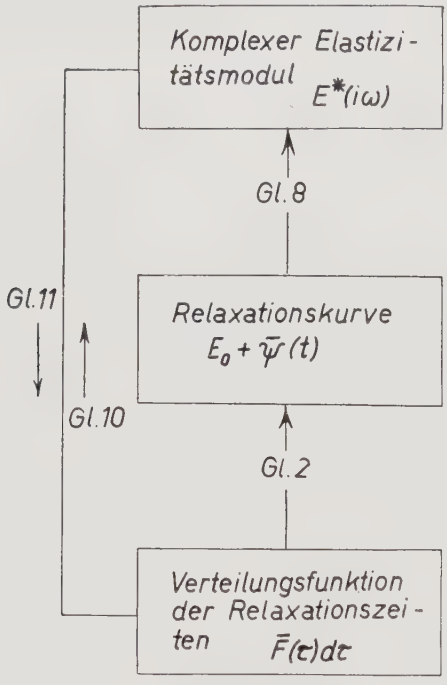


Abb. 2. Schema der Beziehungen in Gruppe I (Dehnung gegeben)

II. Die Verteilungsfunktion der Retardationszeiten

a) Bestimmung aus der Kriechkurve

Wir haben bisher nur die eine Seite der bei visko-elastischen Substanzen auftretenden Erscheinungen betrachtet, nämlich die Relaxationsfunktion und den Elastizitätsmodul, also in beiden Fällen Vorgänge, bei denen die Dehnung als gegeben anzusehen ist. Wir wollen jetzt umgekehrte Vorgänge betrachten, bei denen die Spannung gegeben ist. Zunächst wollen wir im Versuchskörper im Zeitpunkt 0 eine konstante Spannung σ_0 erzeugen. Man erhält dann eine zeitabhängige Dehnung, welche etwa den in Abb. 3 gezeigten Verlauf hat. Indem wir den Anfangswert mit

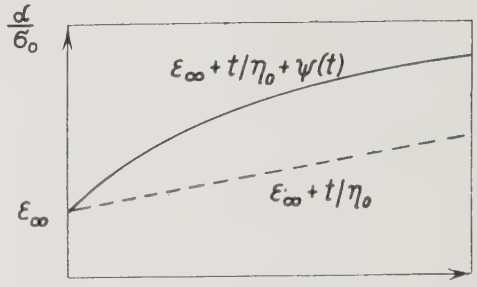


Abb. 3. Kriechkurve

ε_∞ bezeichnen und einen Newtonschen Viskositätskoeffizienten η_0 einführen, können wir für die Dehnung schreiben

$$\alpha = [\varepsilon_\infty + t/\eta_0 + \Psi(t)]\,\sigma_0. \qquad [12]$$

Diese Schreibweise ist ganz analog der, welche wir für die Relaxationskurve eingeführt haben. Man hat den ganzen Klammerausdruck als Kriechkurve bezeichnet. Hier bezeichne ich als Kriechfunktion nur den zeitabhängigen Anteil $\Psi(t)$. ε_∞ ist der Anfangswert der Dehnung, wie er bei unendlich schnellem Einschalten erhalten wurde. Ich lasse hier dahingestellt, ob dieser Koeffizient von 0 verschieden ist, dasselbe gilt hinsichtlich des Newtonschen Viskositätskoeffizienten η_0.

Die ursprünglichen Theorien ergaben, wie vorher für $\bar{\Psi}(t)$, nunmehr für $\Psi(t)$ einen exponentiellen Verlauf. Wieder aber zeigte sich im praktischen Fall, daß eine solche Formel unzureichend ist. Man hat sie dann wieder verallgemeinert, zunächst auf eine Serie, dann auf ein Integral über Exponentialglieder. Man schreibt also

$$\Psi(t) = \beta \int_0^\infty F(\tau)\,(1 - e^{-t/\tau})\,d\tau \qquad [13]$$

und ist somit wieder auf eine Verteilungsfunktion $F(\tau)$ gekommen. (β ist ein Normierungsfaktor.) Im Gegensatz zur vorigen nennt man diese Funktion die Verteilungsfunktion der Retardationszeiten oder auch Verteilungsfunktion der Verzögerungszeiten. Die Bezeichnung soll zum Ausdruck bringen, daß sich die Dehnung verzögert einstellt. Es ist ganz wesentlich, daß zwei Verteilungsfunktionen auftreten. Welcher von beiden man physikalisches Gewicht beilegt, ist natürlich in dieser beschreibenden Theorie offen gelassen. Man muß sich nur darüber klar sein, daß verschiedene Verteilungsfunktionen auftreten. Sie sind nicht identisch, genau so wenig wie die Kriechfunktion und die Relaxationsfunktion. Nur in manchen Spezialfällen können in erster Näherung beide

Funktionen als vertauschbar angesehen werden, wie dies in der Beckerschen Arbeit geschah. Im allgemeinen Fall trifft dies nicht zu, man kann sogar zeigen, daß bei visko-elastischen Körpern ganz wesentliche Unterschiede bestehen. Die Umrechnung einer Funktion in die andere liegt daher im Aufgabenkreis der Theorie und soll im nächsten Abschnitt behandelt werden.

Ähnlich wie vorher $\overline{F}$ aus $\overline{\Psi}$, kann man nun F aus Ψ berechnen. Dies führt wieder auf die Umkehrung eines Laplace-Integrals. Die Variablentransformation $s = 1/\tau$ und Differentiation ergibt nämlich

$$\frac{d\Psi(t)}{dt} = \int_0^\infty s\, N(s)\, e^{-ts}\, ds, \qquad [14]$$

mit

$$N(s) = \beta\, F(1/s)/s^2. \qquad [15]$$

Gl. [14] entspricht Gl. [3], so daß sich eine nochmalige Diskussion erübrigt. Wir nehmen nur davon Kenntnis, daß sich die Verteilungsfunktion der Retardationszeiten aus der Kriechfunktion ableiten lassen.

b) Bestimmung aus der komplexen „Nachgiebigkeit"

Wie nun vorher der Relaxationskurve ein dynamischer Elastizitätsmodul zugeordnet war, wird der Kriechkurve eine dynamische komplexe „Nachgiebigkeit" zugeordnet. In der englisch-amerikanischen Literatur ist das Wort „compliance" üblich, das hier mit „Nachgiebigkeit" übersetzt ist. Die „compliance" ist zwar identisch mit dem reziproken Elastizitätsmodul, es empfiehlt sich ader doch, eine besondere Bezeichnung hierfür einzuführen, da es sich um eine komplexe frequenzabhängige Funktion handelt. Wir benützen also weiterhin den Ausdruck „Nachgiebigkeit" und das Symbol $J^*(i\omega)$.

Wenn eine Sinusspannung $\sigma_o\, e^{i\omega t}$ angelegt wird, so wird also die Dehnung

$$\alpha = [\varepsilon_\infty - i/\omega\eta_o + J_1(\omega) - i\, J_2(\omega)]\,\sigma. \qquad [16]$$

Die Nachgiebigkeit ist

$$J^*(i\omega) = (\varepsilon_\infty + J_1) - i\,(1/\omega\eta_o + J_2). \qquad [17]$$

Im Vektordiagramm stellt Abb. 4 diese komplexe Größe dar. Wer mit der elektrischen Literatur vertraut ist, wird sofort die Ähnlichkeit dieses Diagramms mit dem Vektordiagramm eines verlustbehafteten Kondensators erkennen, wie es seit den Arbeiten von K. W. Wagner üblich ist. Das Diagramm zeigt wieder, daß der visko-elastische Mechanismus sowohl die rein

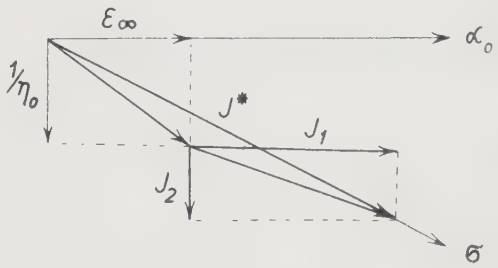


Abb. 4. Vektordiagramm für die komplexe Nachgiebigkeit

elastische wie die Verlust-Komponente erhöht. So erwünscht für praktische Anwendungen das erstere ist, so unerwünscht ist das letztere.

Die Funktion J^* läßt sich aber auch mittels der Kriechfunktion ausdrücken. Ausführung der Rechnungen ergibt wieder eine Fourier-Transformation der Form

$$J^*(i\omega) - \varepsilon_\infty - \frac{i}{\omega\eta_o} + \int_0^\infty e^{-i\omega\tau}\frac{d\Psi(\tau)}{d\tau}\, d\tau. \qquad [18]$$

Einsetzen von $d\Psi(t)/dt$ aus Gl. [14], Umkehrung der Integrationsfolge und Ausintegrieren liefert schließlich die direkte Beziehung, welche $J^*(i\omega)$ aus der Verteilungskurve darstellt,

$$J^*(i\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{i}{\omega\eta_o} + \int_0^\infty \frac{s\, N(s)}{s + i\omega}\, ds. \qquad [19]$$

Dieses Integral kann nun wieder durch eine Gleichung vom Typ der Fuoss-Kirkwoodschen Beziehung invertiert werden und ergibt dann $N(s)$ aus J^*. Wie vorher die Relaxationsverteilung aus dem dynamischen Elastizitätsmodul ergibt sich also die Retardationsverteilung aus der dynamischen Nachgiebigkeit, also aus dynamischen Messungen.

Die Gleichung lautet hier

$$N(\omega) - \frac{1}{2\pi i\omega}\{J^*(\omega e^{-i\pi}) - J^*(\omega e^{+i\pi})\} \qquad [20]$$

c) Schematische Darstellung

Die in diesem Abschnitt erhaltenen Beziehungen können gleichfalls in einem Schema dargestellt werden und ergeben so Abb. 5.

III. Die Beziehung zwischen den Verteilungsfunktionen

a) Die Umrechnungsformeln

Die bisherige Diskussion hat gezeigt, daß man allgemein zwischen zwei Gruppen von Vorgängen unterscheiden kann, die ganz

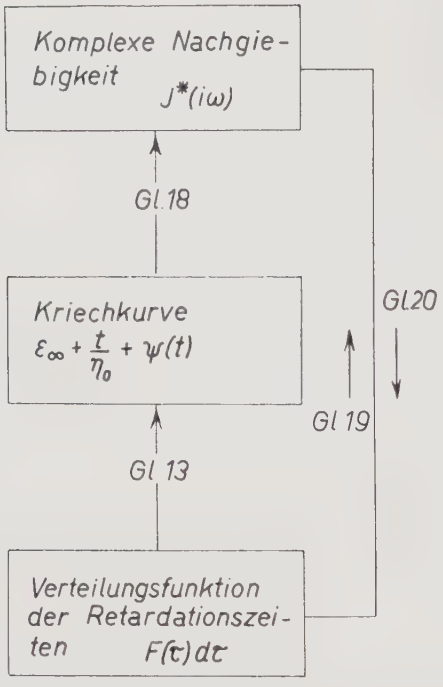


Abb. 5. Schema der Beziehungen in Gruppe II (Spannung gegeben)

analog sind. Die eine Gruppe entspricht Vorgängen, bei denen die Dehnung als vorgegeben anzusehen ist, die andere Vorgängen, bei denen die Spannung als bekannt vorausgesetzt ist. Innerhalb jeder Gruppe haben wir dann zwischen 3 Niveaus unterschieden, in denen alle behandelten Funktionen untergebracht werden können. Bisher wurden diese Gruppen völlig separat betrachtet. Nur solche Beziehungen wurden untersucht, die sich auf Funktionen, die zur selben Gruppe gehörten, bezogen. Beide Gruppen von Vorgängen sind aber nicht unabhängig voneinander, erst die Gesamtheit der in ihnen zusammengefaßten Funktionen ergibt eine erschöpfende Darstellung des visko-elastischen Verhaltens. So muß es auch Beziehungen geben, die von einer Gruppe zur anderen führen, die also Funktionen erfassen, die auf demselben Niveau liegen. Das sind z. B. Beziehungen, um die Kriechkurve aus der Relaxationskurve zu berechnen oder auch die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten aus der Kriechfunktion abzuleiten. Wir stellen also nun, wie dies im Diagramm der Abb. 6 geschehen ist, beide Gruppen einander gegenüber und fragen nach den sie verknüpfenden Gleichungen.

Man erhält sofort eine ganz einfache Beziehung zwischen den beiden dynamischen Funktionen, also dem komplexen Elastizitätsmodul und der Nachgiebigkeit. Auf Grund ihrer Definition sieht man leicht, daß beide Funktionen einander reziprok sind. Es ist also

$$J^*(i\omega)\, E^*(i\omega) = 1. \qquad [21]$$

Hiermit hat man schon eine beide Gruppen verbindende Beziehung erhalten. Aus ihr lassen sich die weiteren Beziehungen ableiten.

Einmal erhält man die Beziehung zwischen der Kriechkurve und der Relaxationskurve. Dies ist jedoch nicht eine explizite Beziehung, sie hat vielmehr die Form einer Integralgleichung, in der also die beiden Funktionen unter einem Integralzeichen auftreten. Integralgleichungen von der Art der hier auftretenden sind zuerst von Volterra (7) behandelt worden und werden heute Volterrasche Integralgleichungen genannt. Ihre direkte Behandlung und Lösung ist jedoch recht umständlich und für praktische Fälle wenig geeignet. Eine ausführlichere Diskussion soll daher hier unterbleiben.

Eine wichtige und praktisch-numerischer Behandlung zugängliche Beziehung erhält man jedoch zwischen den beiden Verteilungsfunktionen. Sie kann mit einer der Fuoss-Kirkwoodschen ähnlichen Methode abgeleitet werden und erlaubt, eine Verteilungsfunktion als Funktion der anderen auszudrücken. Sie lautet

$$\beta F(\tau) = \frac{1}{\pi \tau^2} \cdot \frac{\beta F(\tau)}{\left[\frac{\varepsilon_\infty}{\tau} - \frac{1}{\eta_0} + \int_0^\infty \frac{\beta F(u)\, du}{(\tau - u)}\right]^2 + [\pi \beta F(\tau)]^2} \qquad [22a]$$

$$\beta F(\tau) = \frac{1}{\pi \tau^2} \cdot \frac{\beta \bar{F}(\tau)}{\left[\frac{E_0}{\tau} - \int_0^\infty \frac{\beta \bar{F}(u)\, u\, du}{\tau(\tau - u)}\right]^2 + [\pi \beta \bar{F}(\tau)]^2}. \qquad [22b]$$

Die Berechnung der Integrale kann analytisch oder graphisch erfolgen.

Hiermit ist nun das allgemeine Schema der Theorie vervollständigt, wie es Abb. 6 zeigt. Man sieht: Wenn irgendeine der in dem Diagramm aufgeführten Funktionen gegeben ist, kann jede andere berechnet werden. Möglicherweise kann die Berechnung auf verschiedene Weise erfolgen. Die Berechnung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten aus der Kriechfunktion kann z. B. entweder auf dem Weg $\Psi - F - \bar{F}$ erfolgen oder auf dem Weg $\Psi - J^* - E^* - \bar{F}$.

Welcher Weg einfacher ist, hängt von der Form der gegebenen Funktion und der Natur des Problems ab. Das Interesse, welches das in Abb. 6 gegebene Schema unserer Ansicht nach beanspruchen kann, ist also grundsätzlich — es zeigt auf einfache Weise den Zusammenhang zwischen den bei der Behandlung visko-elastischer Körper auftretenden Funktionen — und praktisch — es zeigt die verschiedenen Möglichkeiten der Berechnung.

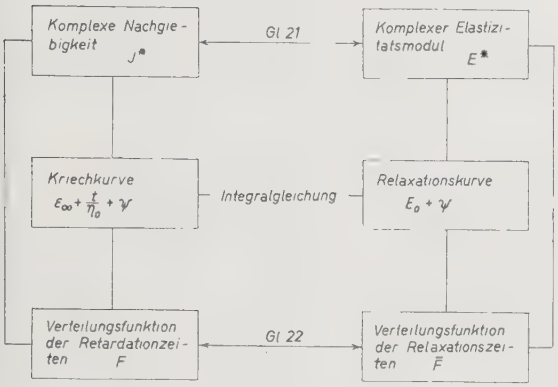


Abb. 6. Schema der Beziehungen zwischen Gruppe I und Gruppe II

b) Anwendungen

Kastenverteilung. Für die Verteilungsfunktionen wurde zuerst von Bekker (8) die heute so vielfach verwendete Kastenfunktion angegeben, also eine Funktion $F\,(ln\,\tau)\,d\,(ln\,\tau) = \text{const.}$ innerhalb des Intervalles $\tau_1 - \tau_2$, 0 außerhalb dieses Intervalls. Man kann nun mit Hilfe der Gleichungen [22] leicht untersuchen, wie die entsprechende Relaxationsverteilung F aussieht, die nun natürlich nicht mehr die Kastenform hat, eine Rechnung, die von Buchthal und Kaiser (9) ausgeführt wurde. Umgekehrt kann man auch die Relaxationsverteilung als Kastenfunktion darstellen und die entsprechende Retardationsverteilung berechnen. Man kann so untersuchen, welche Veränderungen die Verteilungsfunktionen erleiden, wenn man von Relaxation zu Retardation übergeht und umgekehrt. Ebenso kann der Einfluß des Bestehens einer newtonschen Viskosität untersucht werden, wie dies von Pelzer (10) geschah.

Diskontinuierliche Spektren. Die Beziehungen [22] wurden für kontinuierliche Verteilungsfunktionen abgeleitet. Wenn sie allgemein gelten sollen, müssen sie jedoch auch den Fall diskontinuierlicher Verteilungsspektren als Spezialfall enthalten. Die Relaxationsfunktion sei also durch eine Reihe diskreter Exponentialfunktionen gegeben

$$\Psi(t) = \Sigma\, \bar{A}_1\, e^{-t/\bar{\tau}_i}. \qquad [23]$$

Wenn ein solcher Ausdruck in Form des Integrals 2 dargestellt werden soll, muß man setzen:

$$\bar{F}(\tau) = \bar{\beta}\, \Sigma\, A_i\, \delta\,(\tau - \bar{\tau}_i), \qquad [24]$$

wobei δ wieder die Diracsche Deltafunktion ist. Dieser Ausdruck muß nun in Gl. [22b] eingesetzt und die sich ergebende Beziehung untersucht werden. Wie von Pelzer neuerdings gezeigt wurde, lassen sich solche Ausdrücke tatsächlich auswerten. Man erhält dann auch für die Retardationsverteilung ein diskontinuierliches Spektrum

$$F(\tau) = \beta\, \Sigma\, A_i\, \delta\,(\tau - \tau_i), \qquad [25]$$

und die Rechnung ergibt auch die Beziehungen zwischen den Amplituden und Zeitkonstanten (A_i, $\bar{\tau}_i$) einerseits und den (A_i, τ_i) andererseits. Damit ist der diskontinuierliche Fall als Spezialfall des kontinuierlichen aufgezeigt.

Wenn die Retardationsverteilung bekannt ist, läßt sich im vorliegenden Fall auch die Kriechkurve leicht angeben, sie wird gleichfalls durch eine Summe von Exponentialausdrücken gegeben. Man hat also mit dieser Rechnung gleichzeitig auch das Problem gelöst, die Kriechkurve aus der Relaxationskurve zu bestimmen, wenn letztere durch Gl. [23] gegeben ist.

Umrechnung von Modellen. Das obige Resultat gestattet eine weitere Anwendung, nämlich die Umrechnung äquivalenter Modelle. Bekanntlich hat man zur Versinnbildlichung visko-elastischer Vorgänge Modelle entwickelt, das Maxwellsche Modell für Relaxationsvorgänge und das Kelvin-Voigtsche Modell für Kriechvorgänge. Da beide Vorgänge sich mit demselben Körper abspielen, sind diese Modelle einander äquivalent. Hinsichtlich der umfangreichen Literatur hierüber verweisen wir auf die Bücher von Alfrey (11) und Mark-Tobolsky (12). Hier wollen wir nur erwähnen, daß die oben erhaltene Beziehung zwischen diskontinuierlichen Spektren auch gestattet, die Koeffizienten äquivalenter Modelle auseinander zu bestimmen und damit die Modelle ineinander überzuführen.

Zusammenfassung

In der Beschreibung viskoelastischer Vorgänge spielen zwei Funktionen eine grundlegende Rolle, die Kriechkurve und die Relaxationskurve (Erschlaffung).

Für beide liefert die elementare Theorie einfache Exponentialausdrücke: in beiden Fällen hat sich jedoch deren Unzulänglichkeit gezeigt. Dies hat dazu geführt, jede der beiden Funktionen mittels einer Überlagerung unendlich vieler Exponentialfunktionen mit kontinuierlich verteilten Zeitkonstanten darzustellen. Es gibt also auch zwei verschiedene Verteilungsfunktionen der Zeitkonstanten, von denen die eine der Kriechkurve und die andere der Relaxationskurve zugeordnet ist. In der vorliegenden Arbeit wird die allgemeine Beziehung zwischen den beiden Verteilungsfunktionen sowie deren Zusammenhang mit den mechanischen Modellen untersucht.

Literatur

1) Wiechert, Wied. Ann. Phys. **50**, 335, 546 (1893).
2) Wagner, K. W., Ann. Phys. (4), **40**, 817, 1913.
3) Whitehead, S., Rep. Brit. Electr. Res. Ass. L/T 151; Essays in Rheology, I (London 1947), Chapter III.
4) Kuhn, W., O. Künzler und H. Preissmann, Helv. Chim. Acta **30**, 307, 464 (1947).
5) Schweidler, E. v., Ann. Phys. (4), **24**, 711 (1907).
6) Fuoss, R. M., J. G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc. **63**, 385 (1941).
7) Volterra, V., J. Pérês, Théorie génerale des fonctionelles (Paris 1936).
8) Becker, R., Z. phys. **33**, 192 (1925).
9) Buchthal, F., E. Kaiser, Dan. Biol. Medd. **21**, Nr. 7 (1951).
10) Gross, B., H. Pelzer, J. Appl. Phys. **22**, 1035 (1951).
11) Alfrey jr., T., Mechanical Behaviors of High Polymers (New York 1948).
12) Mark, H., A. V. Tobolsky, Physical Chemistry of High Polymeric Materials (New York 1950).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Phasenmikroskopische Studien über das Verhalten von auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmenden Teilchen

Von Tominosuke Katsurai und Hiroshi Mikawa

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1953)

In einer vorherigen Notiz wurde berichtet, daß man bei phasenmikroskopischer Untersuchung der Bewegung von kapillaraktiven Substanzen, z. B. Kampfer, auf Wasseroberflächen einige dunkle Flecke oder ungleichmäßige Helligkeit in der Flüssigkeitsphase um einzelne Teilchen herum beobachtet(1). Da diese Erscheinung sich auf die optischen Eigenschaft der Flüssigkeitsphase, die in Berührung mit den Teilchen steht, zu beziehen scheint, haben wir die Beobachtung auf andere Substanzen erweitert in der Absicht, weitere Kenntnisse über die Erscheinung zu erhalten. In diesem Bericht möchten wir die bisher erhaltenen Resultate und die daraus folgenden Schlüsse wiedergeben.

Zuerst haben wir die Flecke als kapillaraktive Substanzen, die sich auf der Wasseroberfläche bewegen, studiert. Die mikroskopische Betrachtungsmethodik ist dieselbe wie bisher (1). Die untersuchten Substanzen sind Alkaloide: Atropin, Berberin, Cinchonidin, Cinchonin, Narcotin, Papaverin, Chinidin, Thebain, Theobromin. Fettsäuren: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure. Aromatische Säuren: Benzoesäure, Aspirin, Zimtsäure. Verschiedenes: Ag-propionate, L-Leucin, Kampfer, Thymol, Pikrinsäure.

Für alle diese Substanzen sind Flecke um die schwimmenden Teilchen deutlich beobachtbar*). Als ein typisches Beispiel haben wir das Phasenmikrophotogramm von Kampfer (Abb. 1) gegeben**).

Stets sind die mittels des Objektives von negativem Kontrast beobachteten Bilder deutlicher als die mit Objektiven von positivem Kontrast beobachteten. Daher wurden alle Aufnahmen dieses Berichtes mittels des Objektives von negativem Kontrast hergestellt.

*) Die Bewegung der schwimmenden Teilchen ist nicht nur auf reinem Wasser beobachtbar, sondern auch auf der Oberfläche von elektrolytischen Lösungen. Ein merkwürdiges Beispiel ist: 1-(N-Piperidin-acetylamino)-naphtalin, $C_{10}H_7 \cdot NHCOCH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (vgl. B. Leopold: Acta Chem. Scand. **6**, 64 (1952). Die Teilchen dieser Verbindung bleiben bewegungslos auf der Wasseroberfläche, aber bewegen sich sehr lebhaft auf H_2SO_4, wenn die Konzentration größer als ca. 0,1 n ist. Auf diese Erscheinung wies uns freundlicherweise Herr K. Sato hin. Die pheripheren Flecke sind in beiden Fällen deutlich beobachtbar.

**) Alle Photographien dieses Berichtes wurden freundlichst von Herrn N. Oikawa, Tiyoda Optische Werke, Tokyo, hergestellt.

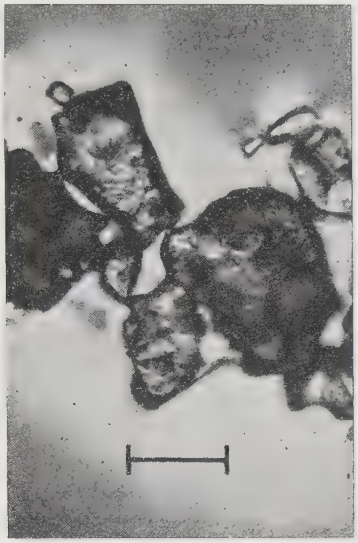


Abb. 1. Sich bewegende Kampferteilchen auf Wasser

Die Bewegung der Teilchen, z. B. von Kampfer, hört auf der Oberfläche bei Sättigung auf. Also müssen wir annehmen, daß die Bewegung der Teilchen von der Auflösung der Teilchen erzeugt wird. Die Flecke um die Teilchen sind auch in diesem Falle deutlich beobachtbar. Zur Erläuterung ist die Aufnahme in Abb. 2 gegeben.

Die Flecke findet man demnach auch in den Fällen, in denen die Teilchen auf der Wasseroberfläche keine Bewegung zeigen.

Als Beispiele hierfür sind die peripheren Flecke im Falle von Kohle und Hg_2Cl_2 als Abb. 3 und Abb. 4 gegeben. Die Flecke sind auch bei Teilchen von Kampfer oder Benzoesäure beobachtbar, welche bewegungslos auf der Oberfläche der gesättigten wässerigen Lösung von Aktilalkohol schweben.

Die peripheren Flecke verschwinden, wenn die mikroskoskopische Beobachtung unter solchen Bedingungen ausgeführt wird, daß die Teilchen in die im Hohlobjektträger

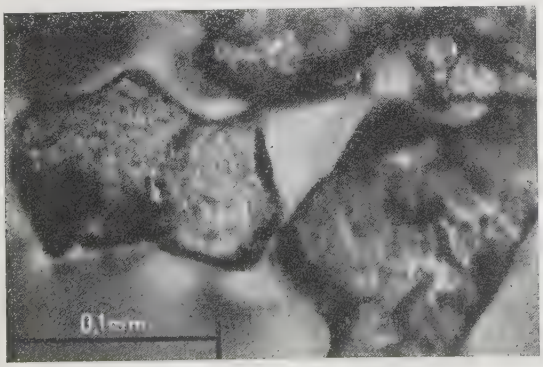


Abb. 2. Ruhende Kampferteilchen auf der Oberfläche von gesättigter wässriger Lösung von Kampfer

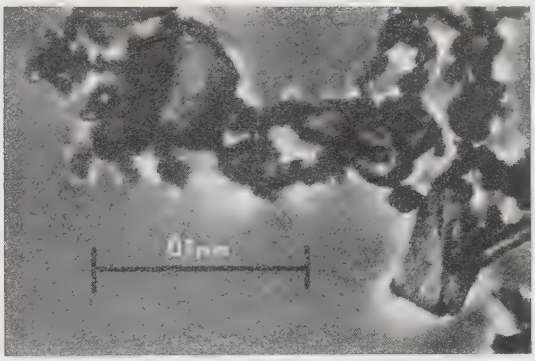


Abb. 3. Ruhende Kohleteilchen auf Wasser

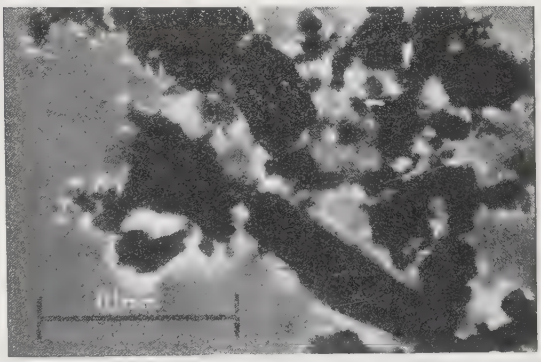


Abb. 4. Ruhende Hg_2Cl_2-Teilchen auf Wasser

befindliche Flüssigkeit, z. B. ins Wasser oder in die gesättigte Lösung der betreffenden Substanz eintauchen, abgeschlossen durch ein darübergelegtes Deckglas. Für die Demonstration dieser Erscheinung sind Kampfer und Benzoesäure sehr geeignet.

Aus den oben erwähnten Beobachtungen schließen wir, daß die phasenmikroskopisch beobachtbaren peripheren Flecke von der Unebenheit der Flüssigkeitsoberfläche um die schwebenden Teilchen verursacht sind. Die Unebenheit gibt Phasenunterschiede für Licht, welches senkrecht zu der sich im Hohlobjektträger befindlichen Wasseroberfläche eintritt. Der Phasenunterschied ist die Ursache der peripheren Flecke, die mit einem gewöhnlichen Mikroskop nicht beobachtbar sein können.

Zusammenfassung

Es wurde bestätigt, daß schwimmende Teilchen im allgemeinen, sich bewegend und auch ruhend, periphere Flecke oder ungleichmäßige Helligkeit um die Teilchen zeigen, wenn wir mit einem Phasenmikroskop beobachten. Diese Flecke können nicht mit einem gewöhnlichen Mikroskop beobachtet werden. Die Entstehung dieser Erscheinung ist der Unebenheit der Flüssigkeitsoberfläche um die einzelnen Teilchen zuzuschreiben.

Literatur

1) T. Katsurai, Kolloid-Z. 128, 32 (1952).

Tagungsberichte

Bericht über die Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung vom 21.—23. April 1953 in Detmold

Von H. Rüggeberg, Düsseldorf

(Eingegangen am 16. Mai 1953)

Die diesjährige Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung wurde von 145 Teilnehmern besucht, von denen 45 aus 11 ausländischen Staaten gekommen waren. Es wurden insgesamt 21 Fachvorträge aus dem wissenschaftlichen, technischen und Verarbeitungssektor gehalten. Die das Themengebiet der Kolloidzeitschrift berührenden Vorträge sollen im folgenden referiert werden.

Samec, M.-Ljubljana-Jugoslawien, **Über die Wasserstoffbindung in der Stärke und ihren Einfluß auf Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit.**

Stärke liegt in Lösung in Form von „Molaten", d. s. Molekülaggregate, vor, die im wesentlichen durch Wasserstoffbindungen zusammengehalten werden. Schon im festen Zustand ist nach Malfitano die H-Bindung für die Ausbildung der Stärkekörner verantwortlich. Das Wasser ist in der Stärke in einem abnormalen Zustand gebunden; es gefriert erst bei sehr tiefen Temperaturen und vermag auch konzentrierte Zuckerlösungen nicht zu verdünnen. Es liegt als Kristallwasser, besonders fest aber durch Wasserstoffbrücken gebunden vor, welche vornehmlich von den primären Hydroxylgruppen ausgehen.

Das Infrarot-Spektrum der Stärke zeigt völlige Abwesenheit von freien Hydroxylgruppen, die in „feuchtem" Zustand durch Wasser, in absolut trockenem Zustand unter sich durch Wasserstoffbrücken blockiert sind. Auch über die Glukosidgruppe ist Brückenbildung möglich.

Bei der Wasseraufnahme getrockneter Stärke nimmt deren spez. Volumen ab, ein weiteres Zeichen für die sofortige Ausbildung von H-Brücken. Das Ausmaß der Wasserstoffbindungen ist abhängig von der Temperatur (Verkleisterung in heißem Wasser) und von anwesenden Elektrolyten gemäß deren lyotroper Wirkung. Beim Verkleisterungsbeginn tritt ein Wärmeverbrauch auf, der der Spaltungsenergie von 1 — 2 Wasserstoffbindungen pro Glukosidrest entspricht.

Husemann, E.-Freiburg, **Neuere Ergebnisse der Stärkeforschung.**

Das Molekulargewicht der Amylose wird in der Literatur sehr unterschiedlich angegeben und auch die Molekülgestalt ist noch umstritten. Untersuchungen an Amyloseazetaten, die in homogener Phase in Formamidlösung bei —13°C gewonnen wurden, ergaben Werte von mindestens 1 000 000. Selbst bei dieser schonenden Azetylierung konnte jedoch noch ein geringfügiger Abbau festgestellt werden. Es gelingt auf diese Weise auch, Azetate verschiedenen Substitutionsgrades zu isolieren. Aus Viskositätsmessungen der Azetate in verschiedenen Lösungsmitteln konnten Schlüsse auf die Molekülgestalt der Amylose gezogen werden. Die Triacetate sind in Chloroform besonders gut löslich, während in Aceton ein Löslichkeitsoptimum bei $2^1/_2$ Acetylgruppen pro Glukosidrest liegt. Vergleichende Viskositätsmessungen der Amyloseester ergaben einen steilen Anstieg der Viskositätszahl mit steigendem Acetalgehalt, und zwar auch in Aceton, obwohl das Triacetat darin schlechter löslich ist als das $2^1/_2$-Acetat. Daraus wird geschlossen, daß bei Vollacetylierung eine Streckung des sonst kontrahierten Amylosemoleküls eintritt infolge Aufspaltung der letzten Wasserstoffbrücken. Die durch Verseifung der gestreckten Vollacetate gewonnenen Amylosepräparate zeigten ebenfalls in Formamidlösung zunächst wieder eine höhere Viskositätszahl, die sowohl in Lösung als auch, wenn auch langsamer, in festem Zustand wieder abnahm, d. h. das Molekül schrumpft wieder. Es wird angenommen, daß natürliche Kartoffelamylose sehr hochmolekular ist und in ziemlich gestreckter Form synthetisiert wird. Durch enzymatische Synthese aus Glukosephosphat hergestellte Amylosepräparate haben stets ein viel geringeres Molekulargewicht und sind auch schlechter löslich, so daß bereits von einem Polymerisationsgrad ab 100 Unlöslichkeit eintritt. Auch durch Zugabe von Formamid gelang es nicht, höhermolekulare Amylose zu synthetisieren. Wurde die Synthese dagegen bei 0° C vorgenommen anstelle von 37°, so stieg die Viskositätszahl des Syntheseproduktes auf das Doppelte, obwohl osmotische Messungen ein nur wenig erhöhtes Molekulargewicht ergaben. Dieser Befund wird so gedeutet, daß an sich auch im Reagensglas die Amylose in gestreckter Form entsteht, die sich jedoch unter den Versuchsbedingungen bei 37° nachträglich kontrahiert.

Lindemann, E.-Detmold, **Der Einfluß der Gestalt der Amylose auf ihren fermentativen Abbau.**

Es wurde untersucht, wie verschiedene Amylasen auf gestreckte und geschrumpfte Amylose (nach Husemann) einwirken. Die Versuche wurden zur Verhinderung von Retrogradationserscheinungen in 10%iger Formamidlösung durchgeführt, nachdem festgestellt war, daß eine merkliche Aktivitätsabnahme der Amylasen dadurch nicht eintritt. Es wurde gefunden, daß α-Amylasen verschiedener Herkunft zwischen gestreckter und kontrahierter Amylose keinen Unterschied machen. Dagegen baut β-Amylase kontrahierte Amylose schneller ab als gestreckte, wie überhaupt β-Amylasen weitaus empfindlicher sind gegen geringfügige Veränderungen des Amylosemoleküls.

Rüggeberg, H.-Düsseldorf, **Über den Einfluß von Amylopektinphosphaten auf die Kleistereigenschaften der Stärke.**

Kartoffelstärke verhält sich infolge seiner Amylopektin-Phosphorsäure-Ester wie ein schwacher Polyelektrolyt. Durch Austauschreaktionen lassen sich Salze dieser Phosphorsäureester mit verschiedenen Kationen herstellen, die eine sehr unterschiedliche Heißviskosität aufweisen. Im wesentlichen ist die Viskosität der Klei-

ster umso geringer, je höherwertig das Kation ist. Überschüssige Elektrolyte senken dagegen auch in sehr geringen Konzentrationen die Viskosität in jedem Falle, wobei wiederum die höherwertigen Kationen die stärkeren Effekte ergeben, während die Wertigkeit des Anions praktisch ohne Einfluß ist.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse wird angenommen, daß die negativen Ladungen der Amylopektin-Phosphate eine Spreizung des Moleküls hervorrufen, deren Ausmaß die Hydratation und damit die Viskosität beeinflußt. Die Kationen schirmen, besonders wenn sie im Überschuß vorhanden sind, die negativen Ladungen umso mehr ab, je stärker sie selbst geladen sind. Auch die Viskositätserhöhung, die mit steigendem p_H-Wert der Kleisterflüssigkeit zu beobachten ist, läßt sich auf diese Weise deuten; denn die Dissoziation der Phosphatkomplexe steigt mit höheren p_H, bis bei etwa p_H 8,5 vollständig zweistufige Dissoziation eingetreten ist. Bei diesem p_H-Wert haben Kartoffelstärkekleister ein Viskositätsmaximum. Getreidestärken sprechen infolge ihrer andersartigen Phosphorbindung auf Elektrolyte unter den gleichen Bedingungen nicht an.

Die Auswirkungen dieser Verhältnisse auf die Praxis werden kurz erörtert.

Bücherbesprechungen

Ink and Paper in the Printing Process. (Druckfarbe und Papier bei Druckvorgang.) Von Andries Voet-Borger (Texas). XII, 213 Seiten mit 80 Abb. (New York 1952, Verlag Interscience Publishers). Preis: Dollar 5.90.

Diese Monographie stellt einen überaus gut gelungenen Versuch dar, die technischen Probleme eines historischen und mit mancherlei Tradition behafteten Gewerbes in unbekümmerter, analytischer Zergliederung auf konkrete physikalisch-chemische Fragestellungen zurückzuführen. Die Darstellung ist unter Vermeidung jeglicher maschineller oder theoretischer Weitschweifigkeit darauf abgestellt, die kolloidchemischen Erkenntnisse über die Fließeigenschaften disperser Systeme auf die Vorgänge beim Bedrucken von Papier anzuwenden. Die erste Hälfte des Buches ist dem Verhalten der Druckfarbe gewidmet (Fließeigenschaften konzentrierter Dispersionen und Emulsionen, viskoelastisches Verhalten von Farbfilmen unter der Einwirkung kurzzeitiger Zug- und Druckbeanspruchungen, elektrische Erscheinungen an den Partikel-Grenzflächen). Die zweite Hälfte befaßt sich mit der Wechselwirkung zwischen Farbe und Papier (Benetzungs-, Sorptions- und Trocknungsvorgänge). Der Stoff ist klar gegliedert, die Darstellung lebendig und prägnant. Auch der nicht unmittelbar an Druckereiproblemen interessierte Leser findet bei der Modernität der Betrachtungsweise manche Anregung und ist oft überrascht über die originelle Anwendung neuester Erkenntnisse auf das vorliegende Problem. Für den auf dem Druckfarbengebiet tätigen Kolloidchemiker bringt das Buch eine erstaunliche Fülle von Tatsachen, die es auch als Nachschlagewerk wertvoll machen dürften.

H. Corte (Mannheim)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Signer, R. und K. Berneis-Bern, **Ein Kapillarviskosimeter für kleine Strömungsgradienten.** (Makromol. Chem. 8, 268, 1952). ($14^1/_2$ S.)

Die Viskosität von Lösungen großer Kettenmoleküle hängt gewöhnlich sehr stark vom Strömungsgradienten ab. Viskositätsmessungen bei kleinen Gradienten, bei denen keine Deformationen und Orientierungseffekte auftreten, sind daher theoretisch besonders interessant. Diesem Zweck dient eine Versuchsanordnung, bei der die Bewegung einer Flüssigkeitssäule in einem sehr wenig geneigten und vorher von der Flüssigkeit benetzten Kapillarrohr beobachtet wird. Der Neigungswinkel α gegen die Horizontale kann auf 0,01°, die Länge der Säule kann auf 0,01 mm genau abgelesen werden. Bei Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitssäule proportional zu sin α und unabhängig von der Säulenlänge. Der Einfluß der Oberflächenspannung auf die Deformation der beiden Menisken an den Enden der Säule sowie die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung in der die Kapillare vor der Messung benetzenden Flüssigkeitsschicht haben jedoch zur Folge, daß das Meßergebnis sowohl von der Länge der Säule abhängt als auch von der Zeit zwischen der Benetzung der Kapillaren und der Messung. Beide Effekte wurden untersucht und lassen sich experimentell ausschalten. Zur Gewinnung des auf verschwindenden Gradienten extrapolierten Viskositätswertes hat man mindestens zwei Messungen mit verschiedener Säulenlänge auszuführen, wobei jedesmal eine bestimmte Wartezeit zwischen Benetzung der Kapillaren und Beginn der Messung eingehalten werden muß. Zur Auswertung dient der auf unendliche Säulenlänge extrapolierte Wert der Wanderungsgeschwindigkeit. Das Viskosimeter wird mit einer Flüssigkeit bekannter Viskosität geeicht. Für Lösungen von Natriumthymonukleinat, Zellulosenitrat und Polystyrol werden Viskositätswerte bei sehr kleinen Gradienten angegeben. Sie sind merklich höher als die mit einem Oswald-Viskosimeter gemessenen, in dem die Gradienten etwa 20 bis 100 mal größer sind.

H. Corte (Mannheim)

Manley, R. St. J. und S. G. Mason, Montreal, **Teilchenbewegungen in gescherten Suspensionen. II. Zusammenstöße von gleichförmigen Kugeln.** (J. Coll. Scie. 7, 354, 1952). ($15^1/_2$ S.)

In einer Couette-Apparatur, die im ersten Teil der Arbeit beschrieben ist (J. Coll. Scie. **6**, 354, 1951), wurde der Zusammenstoß von Glaskugeln von etwa 0,1 mm Durchmesser durch mikroskopische Beobachtung im Detail untersucht. Aus rein geometrischen Überlegungen lassen sich für den unelastischen Zweierstoß Formeln für die Stoßhäufigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration und vom Geschwindigkeitsgradienten ableiten. Sie wurden experimentell bestätigt. Beim Zusammenstoß der im Scherkraftfeld rotierenden Kugeln bilden sich Doubletts, die mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um die Achse senkrecht zur Ebene des Geschwindigkeitsgradienten weiterrotieren und sich

dann wieder trennen, wenn jede Kugel die gleiche Koordinate in der Gradientenrichtung wieder erreicht hat, die sie vor dem Zusammenstoß innehatte. Die als "memory effect" bezeichnete Beibehaltung dieser Koordinate sowie die Erhaltung der Winkelgeschwindigkeit gestatten die Vorausberechnung der Verteilungsfunktion sowie des Mittelwertes für die Lebensdauer der Doubletts. Auch diese Formeln wurden experimentell bestätigt.

H. Corte (Mannheim)

Meyerhoff, G.-Mainz, **Über den Einfluß der Einheitlichkeit auf die Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung.** (Naturwiss. **40**, 106, 1953). (2 S.)

Die Beziehung $Z\eta = K\,M^{a}$ für die Viskositätszahl $Z\eta$ und das Molekulargewicht M, wobei K für eine polymerhomologe Reihe eine Konstante und α nach früheren Untersuchungen des Verf. für Polymethacrylate in Chloroform, Benzol und Aceton ebenfalls konstant bleibt, zeigt entgegen Untersuchungen in J. Chem. Physics **16**, 565 und 573 (1948), für α nicht die behauptete Abnahme mit zunehmendem M, d. h. daß die Einheitlichkeit der Fraktionen nicht so auffällig vom Polymerisationsgrade abhängt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Berthold, R.-Wildbad, **Schichtdickenmessungen mit Beta-Strahlen und Zählrohr.** (Z. VDI **95**, 207, 1953) (4 S.)

Beim Auftreffen von Elektronen hoher Geschwindigkeit auf einen Körper entsteht eine Rückstrahlung, die aus Beta- und Röntgenstrahlen zusammengesetzt ist. Die Intensität hängt von der Ordnungszahl des Streukörpers ab. Auf Grund dieser Erscheinung wurden Verfahren entwickelt, um die Dicke von dünnen Schichten auf anderen Körpern zu messen. Die praktisch erreichbaren Grenzdicken und Meßgenauigkeiten für verschiedene Systeme, z. B. Aluminium und Kupferfolien gegen Luft, Chrom auf Aluminium, Gold und Silber auf Messing, Kupfer auf Kohle, Gummi auf Eisen, werden als Kurven oder als einzelne Meßwerte wiedergegeben.

F. Peters (Hagen)

Hookway, H. T. und R. Townsend, Teddington (England), **Hochpolymere Lösungen. I. Osmotische Messungen mit Polyvinylalkohol-Membranen.** (J. Chem. Soc. August **1952**, 3190). ($5^1/_2$ S.)

Polyvinylalkohol (PVA)-Membranen wurden hergestellt, indem aus wäßrigen PVA-Filmen (1,5 g/100 ccm) das Wasser bis auf eine gewisse Restfeuchtigkeit verdampft wurde. Die Restfeuchtigkeit wurde mit Alkohol extrahiert, der Alkohol wurde mit Benzol verdrängt. Die Durchlässigkeit derartiger Membranen nimmt mit steigender Restfeuchtigkeit stark ab. Mit Membranen, die etwa 7% Restfeuchtigkeit enthalten, lassen sich Polymere im Molekulargewichtsbereich 2000 bis 10^6 osmotisch messen. Die semipermeablen Eigenschaften derartiger Membranen wurden mit verschiedenen Polymeren im genannten Molekulargewichtsbereich geprüft.

H. Corte (Mannheim)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Henniker, J. C.-Paris, **Verzögerung der Strömung in engen Kapillaren.** (J. Coll. Scie. **7**, 443, 1952). ($3^3/_4$ S.)

Die Strömungsgeschwindigkeit von destilliertem Wasser in Poren von 0,05 μ Radius (poröses Porzellan als Versuchssubstanz) ist etwa 20% niedriger als die von Salzlösungen. Hydrophobierende Vorbehandlung der Poren mit Dodecylamin erhöht die Strömungsgeschwindigkeit von Wasser ebenfalls um ca. 20%. Aus den Experimenten wird geschlossen, daß ein Gleitungseffekt unwahrscheinlich ist. Als Ursache wird angenommen, daß sich im Falle des reinen Wassers eine adhärierende Wandschicht mit erhöhter Viskosität ausbildet, die den effektiven Strömungsquerschnitt verringert. Diese Viskositätserhöhung an der Porenwand wird dem Einfluß des dort herrschenden Potentialgradienten zugeschrieben; sie tritt an hydrophoben Wänden sowie in Elektrolyten nicht auf.

H. Corte (Mannheim)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Suhrmann, R. und K. Schulz-Braunschweig, **Elektronische Wechselwirkung zwischen chemosorbierten Molekeln und adsorbierender Oberfläche.** (Naturwiss. **40**, 139, 1953). (2 S.)

Wie bei Änderung des elektrischen Widerstandes im Hochvakuum aufgedampfter Ni-Schichten durch Adsorption von H_2 und O_2 auch bei tiefer Temperatur ein teilweiser Zerfall in Atome eintritt, wobei das Valenzelektron des H-Atoms am Elektronengas der Metalloberfläche anteilig wird, die Metallelektronen an der äußeren Elektronenhülle der O-Atome, so zeigen neue Versuche der Zu- und Abnahme des elektrischen Widerstandes, wie auch die π-Elektronen aromatischer Körper am Elektronengas der Metalloberfläche anteilig werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schwerdtfeger, E.-Rostock, **Eine modifizierte Technik der Ringpapierchromatographie.** (Naturwiss. **40**, 201, 1953). (1 S.)

Für das den Vorteil schärferer Trennung der Komponenten und der Auftrennung größerer Absolutmengen bietende Ringverfahren wird zur Zufuhr des Entwicklergemisches die Technik mit einer Art Docht empfohlen. Durch Wechsel der Papierbogen lassen sich aus einer Probe nacheinander mehrere Fraktionen entnehmen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kickhöfen, B. und O. Westphal-Säckingen (Baden), **Papierelektrophorese bei hohen Spannungen zur Trennung von Peptiden.** (Z. Naturforsch. **7b**, 655, 1952). ($8^1/_2$ S.)

Bei Spannungsgefällen bis 120 V/cm werden definierte Peptide auch chemischer Verwandtschaft in 1—2 Std. und Peptidgemische aus Urin und Partialhydrolysaten von Proteinen getrennt. In der Hochspannungsapparatur nach H. Michl (Mh. Chem. **82**, 489, 1951) wird vorteilhaft bei niedrigem p_H, also Zurückdrängung der Dissoziation der CO_2H-Gruppen, gearbeitet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kickhöfen, B. und O. Westphal-Säckingen (Baden), **Über eine einfache Kombination von Papierelektrophorese und Papierchromatographie.** (Z. Naturforsch. **7b**, 659, 1952). (2 S.)

Eine papierelektrophoretisch vorgetrenntes Gemisch von 17 neutralen und sauren Aminosäuren wird in der Querrichtung papierchromatographisch weiter in Fraktionen aufgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Williams, T. I.-Oxford, **Der Ursprung der Papierchromatographie.** (Naturwiss. **40**, 1, 1953). ($6^1/_4$ S.)

Die „chromatographische Phaseologie" hat drei sich überschneidende Epochen zu unterscheiden, nämlich die der empirischen Anwendung chromatographischer Methoden für die Untersuchung von Gemischen (zurückreichend bis Mitte des letzten Jahrhunderts), die der wissenschaftlichen Untersuchung und Anwendung auf Forschungsziele und die noch im Anfang stehende technologische Epoche. Eingehend gewürdigt werden (teilweise nach farbigen Originalen im British Museum) die Verdienste von F. F. Runge, F. Goppelsroeder und M. S. Tswett.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wullhorst, B.-Schwäb.-Gmünd, **Aktivkohle in der Galvanotechnik.** (Metalloberfläche **B 5**, 25, 1953). (4 S.)

Durch Aktivkohle werden niedrigmolekulare Verunreinigungen von Nickelbädern nicht adsorbiert. Verschiedene Sulfosäuren ließen sich dagegen durch Aktivkohle entfernen, wobei der Verlauf der Adsorption zeitabhängig ist. Aus gewöhnlichen, matt arbeitenden Nickelbädern werden Netzmittel entfernt. In Glanzbädern mit Netzmittelzusatz zeigten die Aktivkohlen keine eindeutige adsorptive Wirkung. Eine selektive Adsorption der Netzmittel erfolgt nicht.

In Kupfer-, Silber- und Goldbädern hatte die Aktivkohlebehandlung eine zum Teil hervorragende Wirkung. Die beiden geprüften Aktivkohlen zeigten keine unterschiedlichen Eigenschaften.

F. Peters (Hagen)

b) Oberflächeneigenschaften

Wullhorst, B.-Schwäb.-Gmünd, **Anodisches und chemisches Glänzen als Vorbereitung für die nachfolgende Galvanisierung.** (Metalloberfläche **A 7**, 28, 1953). (5 S.)

Das mechanische Polieren entfernt die makroskopischen Fehler, das anodische Glänzen dagegen die mikroskopischen Rauhigkeiten. Im letzteren Fall bleiben jedoch die makroskopischen Oberflächenfehler bestehen oder werden nur abgeschwächt. Das chemische und anodische Glänzen können die mechanischen Verfahren nicht ersetzen, sondern nur ergänzen, da der tiefe und satte Glanz der mechanisch polierten Flächen fehlt. — Beim chemischen Glänzen erreicht man wegen der erzielten besonders sauberen, metallisch reinen Oberfläche einen guten Haftgrund für die galvanische Abscheidung von Metallüberzügen.

F. Peters (Hagen)

Nurse, T. J. und F. Wormwell-Teddington Middlesex USA, **Ein verbessertes Verfahren zur Isolierung und Untersuchung von Filmen auf Metalloberflächen.** (J. Appl. Chem. **2**, 550, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Ein von den Verfassern früher entwickeltes Verfahren zur Isolierung von Oxydfilmen auf Metalloberflächen, das in der Behandlung der Proben mit wasserfreier alkoholischer Jodlösung bestand, wurde verbessert, um größere Filmstücke zur Untersuchung zu erhalten. Dieses verbesserte Verfahren besteht darin, daß das mit einem Oxydfilm bedeckte Metall in eine Vinylharzlösung eingetaucht und nach dem Trocknen des Filmes mit der alkoholischen Jodlösung behandelt wird. Auf diese Weise werden die Oxydfilme auf dem Kunstharzfilm fixiert und dadurch besser einer Untersuchung z. B. durch Elektronenbeugung zugänglich. So konnten z. B. Filmstücke in der Größe $2{,}5 \times 5$ cm erhalten werden. — Nach dem beschriebenen Verfahren wurden die Oberflächenfilme auf Eisen und Stahl, auf poliertem rostfreiem Stahl, Aluminium und Aluminiumlegierungen, sowie Zink und Titan untersucht. Für Kupfer und kupferhaltige Legierungen ist die Methode nicht anwendbar, da sich unlösliches Kupferjodid bildet. — Durch die Verwendung von Brom anstatt Jod und die Zugabe von 1% Wasser zum Alkohol wurde die Zeit zur Herstellung der Probe beträchtlich abgekürzt.

F. Peters (Hagen)

Foerster, F.-Reutlingen, **Die zerstörungsfreie Messung der Dicke von nichtmetallischen und metallischen Oberflächenschichten.** (Metall **7**, 320, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Besprochen werden die Verfahren zur Messung von nichtleitenden Schichten (Isolierschichten) auf beliebigen NE-Metallen und unmagnetisierbaren Stählen (am Beispiel des Isometers), die Messung der Dicke von NE-Metall-Oberflächenschichten auf NE-Metall als Grundwerkstoff (am Beispiel des Argentometers), die Präzisionsschichtmesser und die Nickelschichtmesser.

F. Peters (Hagen)

Schulze, A. und H. Eicke-Berlin, **Über das elektrische Verhalten dünner Metallschichten** (Metall **7**, 106, 171, 1953). ($13^1/_2$ S.)

An einer Reihe durch Kathodenzerstäubung hergestellter dünner Metallschichten wurde der elektrische Widerstand und sein Temperaturkoeffizient untersucht. Es handelte sich hierbei um Schichten aus Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Antimon und Manganin. Unmittelbar nach der Bestäubung zeigen diese Schichten im allgemeinen den bekannten zeitlichen hyperbolischen Abfall der Widerstandswerte, der durch einen Ordnungsvorgang innerhalb der Schicht zu erklären ist. Hierbei auftretende Besonderheiten konnten auf Grund der Vorstellungen über die strukturelle Beschaffenheit der dünnen Schichten erklärt werden. Nach Erreichung eines Grenzwertes im Vakuum wurde der elektrische Widerstand in Luft weiter verfolgt. Hierbei zeigte sich im allgemeinen zunächst eine geringe Widerstandszunahme, die auf eine Oxydation oder Gasaufnahme zurückzuführen ist. Schließlich wurde auch hier eine Annäherung an einen bestimmten Grenzwert festgestellt. — Bei den durch Aufdampfen hergestellten Schichtwiderständen mit Widerständen bis 10^6 Ohm zeigte sich, daß der Logarithmus ihres elektrischen Widerstandes eine lineare Funktion der Schichtdicke ist. Auch die Temperaturkoeffizienten des Widerstandes verlaufen als Funktion des Logarithmus des Widerstandes oder der Schichtdicke geradlinig. Der Temperaturkoeffizient ist um so kleiner, je höher der Absolutwert des Widerstandes ist. Die größten Werte der Temperaturkoeffizienten sind kleiner als 1 Promille und damit erheblich niedriger als die Temperaturkoeffizienten der kompakten Metalle. — Es wurde festgestellt, daß die Widerstände bei einem bestimmten Größenwert den Temperaturkoeffizienten 0 besitzen: für Platin bei 10^4 Ohm, für Rhodium bei 10^3 Ohm, Gold und Iridium bei 10^6 Ohm. Kleinere Widerstände haben einen positiven und größere Widerstände einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Es wurden auch Vakuum-Schichtwiderstände hergestellt, die ständig im Vakuum verblieben. Schichtwiderstände dieser Art aus Platin und Rhodium besaßen einen Temperaturkoeffizienten in der Größenordnung einiger Hunderttausendstel. Die Widerstandswerte blieben im allgemeinen über mehrere Monate konstant.

In ähnlicher Weise wie die Edelmetalle haben Nikkelschichten mit Widerständen niederer Größenordnung positive, mit höherer Größenordnung negative Temperaturkoeffizienten. Bei der Zerstäubung von reinem Eisen

wurden keine leitenden Eisenschichten erhalten. — Antimon besaß durchweg negative Temperaturkoeffizienten. An Kupfer, Silber und Manganin konnte der Temperaturkoeffizient nicht bestimmt werden, da die aus diesen Metallen hergestellten Schichtwiderstände nach kurzer Dauer den Wert unendlich annahmen.

Bei den dicken Metallschichten konnte die Kristallstruktur der normalen Metalle festgestellt werden. Bei den dünnsten Schichten scheint ein amorpher Anteil vorhanden zu sein, der möglicherweise das Auftreten des negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes verursacht.

F. Peters (Hagen)

Raub, E.-Schwäb.-Gmünd, **Glänzende galvanische Metallniederschläge.** (Metalloberfläche **B 5**, 17, 1953). ($8^1/_2$ S.)

Glänzende Metallniederschläge entstehen durch eine unter der Einwirkung von Fremdstoffen erzwungene bzw. gelenkte elektrolytische Kristallisation. Die Stoffe, die diese Kristallisation bewirken, können gleichzeitig mit dem betreffenden Metall entladene andere Kationen einschließlich des Wasserstoffs oder anorganische oder organische Verbindungen, also nichtmetallische Fremdstoffe sein, die an der Oberfläche der Kathode adsorptiv gebunden und in den Niederschlag eingebaut werden. Infolge dieser erzwungenen Kristallisation entsteht ein Metall mit mehr oder weniger stark gestörtem Kristallgitter. Die Glanzzusätze verändern außerdem vielfach auch noch die mechanischen und chemischen Eigenschaften.

F. Peters (Hagen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Giles, C. H. und E. L. Neustädter-Glasgow, **Untersuchungen über monomolekulare Schichten. Teil III. Der Einfluß von ein- und zweiwertigen Phenolen auf monomolekulare Schichten gewisser aromatischer Verbindungen.** (J. Chem. Soc. Oktober **1952**, 3806). (8 S.)

Azo-, Hydroxyl- und Chinongruppen in mehrkernigen aromatischen Körpern, die auf Wasser gespreitet sind, bilden Wasserstoffbrücken mit Phenolen, die in der wäßrigen Phase gelöst sind. Die Brückenbildung verursacht eine stärkere Neigung der längsten Molekülachse gegen die Wasseroberfläche und äußert sich in einer erhöhten Raumbeanspruchung der gespreiteten Moleküle und einer erhöhten Kompressibilität der Oberflächenfilme. Der Effekt tritt nicht auf, wenn Pyridin in der wäßrigen Phase gelöst ist, d. h. er wird nicht durch das Eindringen gelöster Moleküle in den Oberflächenfilm hervorgerufen. Die systematische Untersuchung dieses Effektes gibt Aufschluß über den Mechanismus der Wasserstoffbrückenbindung, der beim Färben von hydroxalhaltigen Materialien z. B. mit Azofarbstoffen eine entscheidende Rolle spielt.

H. Corte (Mannheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Dinegar, R. H. und R. H. Smellie-New York, **Stabilität von monodispersen Schwefelsolen.** (J. Coll. Scie. **7**, 370, 1952). ($11^3/_4$ S.)

Monodisperse Schwefelsolen wurden durch Mischen sehr verdünnter Lösungen von Natriumthiosulfat und Salzsäure hergestellt. Sie gehorchen hinsichtlich der Lichtstreuung dem Beerschen Gesetz. Mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen wurde die Änderung der Teilchengröße bei verschiedenen p_H-Werten verfolgt. Bei p_H unterhalb 4,2 vergrößern sich die Teilchen; oberhalb p_H 4,2 verringert sich der Teilchenradius infolge der Reaktion von Schwefel mit SO_3^{--} unter Bildung von $S_2O_3^{--}$ und Polythionaten. Unter der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion bestimmt wird, wurde eine Formel für die Änderungsgeschwindigkeit des Partikelradius abgeleitet und experimentell bestätigt. Sie lautet $-dr/dt = \text{const.}\ K^{-1/3}$. Dabei ist $K = 1/(1 + [H^+]/K_2)$ und K_2 die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure $[H^+]\,[SO_3^{--}]/[HSO_3^-] = K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$.

H. Corte (Mannheim)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Götze, K., W. Brasseler und F. Hilgers-Krefeld, **Über die elektrostatische Aufladung von Textilfasern und ihre Verhütung.** (Melliand Textilber. **34**, 349 u. 451, 1953). ($2^1/_2$ S.)

I. Es werden die auf physikalischen Wirkungen beruhenden Maßnahmen zur Verhütung elektrostatischer Aufladung besprochen und verglichen. Erdung bringt nur Erfolg, wenn die Fasern das zur Ableitung bestimmte Metall tatsächlich berühren. Auch aufeinanderfolgende Aufladungen mit entgegengesetztem Ladungssinn ist nur begrenzt anwendbar. Das Gleiche gilt für die Anbringung eines Überzugs aus dem Rohstoff der Faser auf den Maschinenteilen, mit denen die Faser durch Reibung oder Druck bzw. bei der Umlenkung in Berührung kommt. Von den auf Ionisierung der Luft beruhenden Verfahren werden die Spitzen- und Punktentladung eingehend besprochen sowie Staubionisatoren und Ionisation durch radioaktive Strahlung. —

II. Verff. diskutieren die Auffassung, daß eine Erhöhung des Wassergehaltes der Luft die elektrostatische Aufladung der Fasern nur deshalb verringere, weil dadurch der Wasserdampfgehalt der Fasern erhöht wird, und daß eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft selbst nicht eintrete. Gegen diese Annahme spreche der rasche Ladungsverlust bei Benutzung einer Klimaanlage („Wasserfallelektrizität"). Die Wasseraufnahme einer Faserart allein entscheidet noch nicht über die Aufladungsneigung, jedoch nehme diese im allgemeinen mit wachsendem Wassergehalt ab. Praktisch ist es nicht möglich, die Wassergehalte der Fasern so hoch zu treiben, daß hierdurch allein schon die Aufladung vermieden wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sippel, A.-Freiburg i. Br., **Neue Verbesserungsverfahren für Natur- und Kunstfasern.** (Melliand Textilber. **34**, 433, 1953). (3 S.)

Unter den Verbesserungsmöglichkeiten an schon fertigen Fasern kommen chemische sowohl bei Natur- wie bei Chemiefasern vor. Sie bestehen im allgemeinen in Zugaben (Überzügen) oder im Entzug chemischer Stoffe, in besonderen Fällen auch in Umwandlungen und Umlagerungen des Rohstoffs. Insbesondere werden neue Imprägnier-, Pigmentier- und Einlagerungsverfahren besprochen. Bei den Kunstfasern spielen physikalische Verfahren (mechanische, thermische Nachbehandlung) eine besondere Rolle.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Compton, J. und W. H. Hart-Charlottesville, Virginia, **Eine Studie über Beschmutzung und Haftvermögen des Schmutzes an Textilfasern. Das System Fett-Ruß-Schmutz-Baumwollfaser.** (Text. Res. J. **23**, 158, 1953). (6 S.)

Für die Versuche wurden Baumwollfasern benutzt, die in Stücke von 0,1 bis 1 mm Länge geschnitten worden waren. Das Verhalten der aus Baumwollfasern, Fett und Ruß (als Modell beschmutzter Textilfasern) hergestellten Präparate gegen Fett, Lösungs- und Reinigungsmittel zeigt, daß eine Fettschicht die Bindung des Rußes an die Faser herbeiführt, und zwar erst nach Entfernung des Wassers; die Bindung kann eine adsorptive sein oder auf Mikrookklusion beruhen. Solange nicht mehr als 5% Öle oder Fette (bezogen auf Fasergewicht) benutzt werden, werden die mikroskopischen Umrisse der Faser nicht wesentlich geändert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hart, W. J. und J. Compton-Charlottesville, Virginia, **Primäre Ablage fettfreier Rußteilchen auf verschiedenen Faserarten.** (Vgl. vorstehendes Referat.) (Text. Res. J. **23**, 164, 1953). ($4^1/_4$ S.)

Untersucht wurden Baumwolle, Naturseide, Wolle, Leinen, Reyon, Nylon und Fortisan (alle feingeschnitten). Die Geschwindigkeit der Rußaufnahme ist groß bei den Naturfasern. Unter diesen zeigt Naturseide die geringste Gesamtaufnahme nach ca. 2000 Minuten. Die Häufigkeitsverteilung von Spalten (Rillen) an der Faseroberfläche wurde durch Beschicken mit Ruß verschiedener bekannter Teilchengröße durchgeführt, wobei der nicht eingedrungene Anteil wieder abgespült wurde (Messung der Rußaufnahme durch Reflexion; sie nimmt bis zu einer Größe der Rußteilchen von 55 mμ stark, weiterhin aber (nach scharfem Knick der entsprechenden Kurve) nur noch schwach zu). Nur Nylon zeigt einen verhältnismäßig stetigen Verlauf. Das Reinigungsvermögen verschiedener oberflächenaktiver Stoffe hängt stark von der Faserart ab. Schon geringe mechanische Energien sind sehr wirksam hinsichtlich Lösung der Rußteilchen von der Faser, dagegen ist die Wirkung selbst einer großen Energiemenge in Form von thermischer Energie verhältnismäßig gering.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Williams, K. R., J. W. Hannell und J. M. Swanson-Richmond, Va., **Charakterisierung der Cord-Ermüdung im Reifen.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 796, 1953). ($4^2/_3$ S.)

Die Reißfestigkeit der Cords (der innersten Schicht des Reifens) nimmt linear mit der zurückgelegten Weglänge ab. Diese Festigkeitsabnahme ist hauptsächlich auf Faserbrüche zurückzuführen, zum geringeren Teil auf Reißfestigkeits- und Polymerisationsgrad-Abnahme der Einzelfasern. Die Abnahme des Polymerisationsgrads ist auch von der Lage des Cords im Reifen abhängig. Die Cord-Ermüdung läßt sich auch an Hand des Bruchverdrehungswinkels nach P. A. Koch verfolgen. Die Einzelfaserbrüche sind, wie die Ergebnisse der Kongorotanfärbungsmethode zeigen, nicht durch Scheuerung, auch nicht durch Hitzeeinwirkung hervorgerufen; eine Erklärung für ihr Auftreten steht noch aus.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Manogue, B. und R. L. Elliot-Bradford, **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung an Wolle. Der gegen Peressigsäure- und Ammoniakbehandlung beständige Anteil.** (Soc. Dyers Col. **69**, 113, 1953). (2 S.)

Die Untersuchung galt dem unlöslichen Rest der Wolle, der nach Behandlung mit Peressigsäure und anschließender Extraktion mit Ammoniak (nach P. Alexander und C. Earland, Text. Res. J. **20**, 298, 1950) übrig bleibt, also der Zahnschen „Zwischenmembran" (Melliand Textilber. **31**, 225, 1950). Der unlösliche Rückstand besteht aus 2 Anteilen, einem röhrenförmigen und zahlreichen Fibrillen, welche vom ersteren umschlossen werden. Anfärbung mit Methylenblau begünstigt die Unterscheidung der Einzelheiten, das Elektronenmikroskop (Abklatschverfahren mit Zellulosenitrat [in Amylacetat gelöst]) gestattet besonders die Fibrillen zu erkennen. Alexander hatte nur die Fibrillen gefunden und Zahn den röhrenförmigen Anteil als Verunreinigung angesehen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Lewin, J.-Boston, Mass., **Darstellung und Eigenschaften der Serum- und Plasma-Proteine. XXX. Kristallisierte Derivate des Humanserumalbumins und anderer Proteine.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 3906, 1951). (5 S.)

Low, B. W. und E. J. Weichel, **XXXI. Eine optische und morphologische Untersuchung einiger kristallisierter Humanserumalbuminpräparate und ihrer Derivate.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 3911, 1951). (5 S.)

Gurd, F. R. N. und De Witt S. Goodman, **XXXII. Die Wechselwirkung des Humanserumalbumins mit Zinkionen.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 670, 1952). (6 S.)

XXX. Human- und Rinderserumalbumin sowie das Quecksilberdimere des Merkaptalbumins Alb-S-Hg-S-Alb besitzen die Fähigkeit, mit Schwermetallionen, einfachen und komplexen anorganischen und verschiedenen organischen Verbindungen einschließlich Farbstoffen und Medikamenten kristallisierte Komplexverbindungen zu bilden. Allein von dem Quecksilberdimeren des Humanserummerkaptalbumins wurden mehr als 200 Derivate hergestellt. Auch von dem metallbindenden β-Globulin konnten einige kristallisierte Derivate erhalten werden. — Die Proteinkomplexe lösen sich leicht in Wasser und kristallisieren bei niederer Temperatur in Gegenwart von Methanol oder Äthanol. Die Proteine werden in nativem Zustand aus diesen Verbindungen zurückgewonnen. Solche Kristalle, welche Schwermetallionen enthalten, können zu Röntgenuntersuchungen herangezogen werden. — Die komplexen Ionen des Platins waren am besten geeignet, die Zusammensetzung der Albuminkristalle als Funktion der Zusammensetzung der Lösung, aus welcher sie kristallisierten, zu untersuchen, um die Kristallisationsbedingungen festzulegen. Zu diesem Zwecke wurde eine neue Mikromethode der Platinanalyse entwickelt, welche von der Ultraviolettabsorption des Chloroplatinations Gebrauch macht.

XXXI. Die morphologischen und optischen Eigenschaften des Humanserumdekanolalbumins, des Quecksilbermerkaptalbumindimeren und deren Derivate deuten darauf hin, daß innerhalb der beiden Reihen die Kristalle der Derivate und des Proteins, aus dem sie dargestellt wurden, isomorph sind. Humanserumdekanolalbumin bildet sechsseitige durchsichtige und farblose orthorhombische Platten, das Humanquecksilbermerkaptalbumindimere rechteckige, farblose orthorhombische Platten. Die Derivate zeigen einen ähnlichen Habitus. Die Doppelbrechung ist in beiden Reihen niedrig. Sie nimmt beim Trocknen ab, während der Brechungsindex gleichzeitig zunimmt.

XXXII. Die Wechselwirkung des Humanserumalbumins mit Zinkionen ist in ungepufferten Lösungen des isoionischen Proteins in 0,15 m Natriumnitrat, zu welchem bestimmte Mengen Natriumhydroxyd und Zinkchlorid hinzugefügt wurden, untersucht worden. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Zinkionen an die Imidazolgruppe des Histidinrestes im Albumin gebunden sind, und zwar etwa ein Zinkion an eine Imidazolgruppe. Die Bindungsfähigkeit ist in der Guanidin- und Diazoesterverbindung des Albumins nicht verändert.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Umrath, K.-Graz, **Über Aktionsstrom und Stillstand der Protoplasmaströmung bei Nitella opaca.** (Protoplasma **42**, 77, 1953). (6 S.)

Junge Internodialzellen ergeben eine Zunahme des Erregungsvorganges mit der Reizstärke und dementsprechend Aktionsströme wechselnder Größe, in etwas älteren Zellen scheinen die Aktionsströme von der Reizstärke unabhängig zu sein, bei allen sind sie, ungeachtet variierender Reizstärken, nur gering und erreichen weniger als das halbe Potential zwischen Plasma und Außenmedium.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Härtel, O.-Graz, **Das Verhalten des „festen Zellsafts" von Cerinthe bei Fluorochromierung mit Acridinorange.** (Protoplasma **42**, 83, 1953). (7 S.)

Bei p_H 4,5—5,5 wird rein grüne, außerhalb dieses Bereichs kupferrote Fluoreszenz gefunden, und zwar im neutralen Gebiet zurückführbar auf Elektroadsorption, im stark sauren auf nebenvalenzmäßige Bindung. Zur Deutung werden die Befunde mit kolloidem Verhalten von Pektinen in Beziehung gebracht (ohne daß deren Anwesenheit in irgendeiner Form nachgewiesen wäre).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hug, O., W. Lippert und H. Fischer-Frankfurt/M., **Das elektronenoptische Bild der Salmonidenspermatozoen.** (Protoplasma **42**, 94, 1953). (6 S.)

Durch hyptonische Lösungen resultieren Ablösungen und tropfige Zerteilungen, so daß anderweit beschriebene Kinoplasmabläschen, kontraktile Fäden und mitochondrienartige Granula als Präparationsartefakte zu deuten sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cholnoky, B. J.-Pretoria, **Die Untersuchungen über die Protoplasmatik farbstoffführender Zellen der Gärtnerspielarten der Primula officinalis.** (Mikroskopie, Wien, **7**, 223, 1952). (9 S.)

Aus den Ergebnissen sei herausgestellt, daß zufolge der Nekrobiose nach KNO_3-Permeation oder Farbstoffaufnahme und Vergiftung in den Vakuolen mehrere kolloide Phasen nebeneinander vorkommen und Entfärbungen der applizierten Vitalfärbstoffe eine Lebensfunktion der Zellkolloide darstellen und an bestimmte Phasen des Vakuoms und des Protoplasmas gebunden sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)

Bufe, W.-Hohenlimburg, **Metall und Gewebe.** (Werkstoffe und Korrosion **4**, 95, 1953). ($4^1/_4$ S.)

Vom Standpunkt des Chirurgen aus wird das Schicksal von Metallen im menschlichen Gewebe sowie sein Verhalten gegenüber den Körpersäften behandelt. Seitens der Medizin besteht ein großer Bedarf an korrosionsbeständigen Metallen, die im Körper als Stütze verloren gegangener Stabilität oder als Ersatz für zerstörte Gelenke gebraucht werden. Die heute verwendeten Materialien besitzen noch einige Mängel. Auch die als Ersatzstoffe für Metalle verwendeten Kunststoffe (Plexiglas, Paladon) können noch nicht in vollem Maße befriedigen. Im Ausland wird mit Erfolg Tantal verwendet, das gewebsfreundlich und gut formbar ist sowie von den Körpersäften nicht angegriffen wird.

F. Peters (Hagen)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Reitmeister, W.-Bad Honnef/Rhein, **Die Bestimmung der Gefügeaufbaubilder verdichteter Sandformen.** (Gießerei **40**, 144, 1953). (5 S.)

In Verbindung mit den zugehörigen Auflockerungskurven geben die Gefügeaufbaubilder der verdichteten Sandsubstanz einen Einblick in die Natur des Sandes. Sie zeigen gleichzeitig die volumetrische Verteilung der Sandbestandteile in der verdichteten Form an. Die Berechnung und Darstellung der Gefügeaufbaubilder sowie die Zusammenhänge zwischen Gefügeaufbau und Grammvolumen werden näher beschrieben. Da die Verteilung der Bestandteile in jedem Verdichtungszustand der Sande leicht festgestellt werden kann, bedeutet die Aufstellung der Gefügeaufbaubilder einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiete der Formsandprüfung.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel,

Dierichs, A.-Freiberg/Sa., und K. Thieme, Pirna (Elbe), **Polarität und Filmfestigkeit der Schmieröle.** (Technik **7**, 663, 1952). (4 S.)

An dem chemischen Aufbau verschiedener Moleküle werden an Hand von Zeichnungen und Modellbildern Polarität und Dipolmoment veranschaulicht, und die Bestimmung des Dipolanteils wird kurz erläutert. Schmieröle mit polaren Gruppen sind filmfeste Öle, die die Lebensdauer von Maschinen durch geringen Verschleiß erhöhen.

F. Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Kimbel, K. H.-Würzburg, **Proteinnachweis auf Elektrophoresestreifen durch Ultraviolettabsorption.** (Naturwiss. **40**, 200, 1953). (2 S.)

Der Nachweis von Pterinen, Nucleinsäuren und Steroiden auf Chromatogrammstreifen durch ihre UV-Absorption ist ohne Korrektur nur um $\lambda = 250\,m\mu$ möglich. Empfohlen wird Quecksilberniederdrucklampe, Quarzfenster im Se-Photoelement mit Filter UG 5 Schott und Verzicht auf Aufhellung, wenn dazu nicht Glyzerin gewählt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zoellner, H.-München, **Die Bestimmung der Dichte keramischer Stoffe mit dem Luftpyknometer.** (Ber. Deutsch. Keram. Ges. **30**, 31, 1953). (3 S.)

Auf der Grundlage der bisher bekannten Luftpyknometer, die bei der Untersuchung quellbarer oder schwer benetzbarer Stoffe versagen, legt Verf. eine etwas abweichende, einfachere Apparatur vor, die speziell für die Belange der Silikatindustrie zugeschnitten ist. Die Genauigkeit der Messung umfaßt bei Einhaltung einer Temperaturkonstanz von 0,2° C die zweite Kommastelle. Diese Genauigkeit wird außerdem nur dann erreicht, wenn die Probe bei 100—120° gut getrocknet und dann einige Stunden im Meßraum gestanden hat. Beispiele werden für Quarzsand und Amberger Kaolin gegeben. Dichte des Quarzsandes: 2,65 (theoretisch), 2,630 (im Wasserpyknometer), 2,69 (im Luftpyknometer bei mangelhafter Trocknung), 2,630 (im Luftpyknometer bei guter Trocknung). Amberger Kaolin: 2,295 (im Wasserpyknometer), 2,313 (im Wasserpyknometer nach 1-tägiger Durchfeuchtung des Kaolins), 2,630 (im Luftpyknometer bei Einhaltung aller Bedingungen).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Gründer, W.-Berlin-Charlottenburg, u. M. Dulovic-Belgrad (Jugoslavien), **Ein Beitrag zur Weißbleierz-Flotation.** (Erzmetall **6**, 99, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Die vorliegende Arbeit erweitert die Untersuchungen von Petersen über die Schwimmaufbereitung Weißbleierz enthaltender Haldensande (Metall und Erz **38**, 148, 1941), sowie den Bericht von A. L. Engel über die Flotationsmöglichkeiten der oxydischen Bleierze vom Diamond-Distrikt (Nevada) (US. Bur. Mines Rep. Invest. Nr. 4782, 1950). Mitgeteilt werden die Ergebnisse von Laborversuchen mit einem Weißbleierz-haltigen Haufwerk von Novo Brdo (Südserbien). Die Ergebnisse der Versuchsreihen geben Aufschluß über den Einfluß der verschiedenen Xanthate, der Trübedichte, der Vorbehandlungszeit, der Sulfidierungsmittel, Natriumsulfid- und Schwefelwasserstoffwasser, von Wasserglas und der Teilchengröße. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden nur dann erhalten, wenn die Flotationsmittel in kurzen Zeitabständen stoßweise zugegeben wurden, da die flotative Wirkung rasch nachläßt.

F. Peters (Hagen)

Guthmann, K.-Düsseldorf, **Bewegungen von Staubteilchen in Gasen.** (Z. VDI **94**, 934, 1952). (4 S.)

Zusammenfassend wird über die auf der Staubtechnischen Tagung in Wiesbaden 1952 gehaltenen Vorträge berichtet. Hier wurden im einzelnen folgende Referate gehalten: Photophorese-Magnetophorese; Die physikalische Seite der Bodenerosion besonders durch Wind; Praktische Ergebnisse einer systematischen Untersuchung über Fragen der Bildung und Ausbreitung des Kohlenstaubs im Steinkohlenbergbau unter Tage; Die staubfreie Belüftung elektrischer Maschinen und Apparate; Wirkungsweise und Anwendungsergebnisse der registrierenden Staubwaage; Weiterentwicklung der Sedimentationswaage von Odén; Bericht über einige Arbeiten der österreichischen Staub- (Silicose-)Bekämpfungsstelle auf dem Gebiet der Staubmeßtechnik; Teilchenformen und Mineralogie einiger Nontronite; Strukturen dichtester Packungen von Maisstärkekörnern; Über die Beziehungen zwischen Luftdurchlässigkeit und spezifischer Oberfläche bei den pulverförmigen Stoffen; Selengleichrichter für elektrische Gasreinigungsanlagen.

F. Peters (Hagen)

Gaudin, A. M. und W. D. Charles-Cambridge, Mass. und Winchester, Mass., **Adsorption von Calcium und Natrium an Pyrit.** (Mining Engineer, Februar **1953**, 195). ($5^1/_3$ S.)

Im Hinblick auf die Flotation von Pyrit bei Verwendung von CaO bzw. kaustischer Soda als Drücker untersuchen Verff. die Adsorption von $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Na^{\cdot}$-Ionen an Pyritflächen. Diese ist bei Gegenwart von in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff größer als in sauerstofffreien Medien, wahrscheinlich weil Sauerstoff die an der Oberfläche des Kristalls liegenden Schwefelionen zu Sulfationen oxydiert, wodurch die adsorbierten Ionen als Sulfate gebunden werden. Unter der Annahme hydratisierter $Ca^{\cdot\cdot}$- bzw. $Na^{\cdot}$-Ionen werden die zur Erzielung einer vollständigen Ionenbelegung nötigen Konzentrationen berechnet. $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Na^{\cdot}$-Ionen beeinflussen sich gegenseitig in ihrem Adsorptionsverhalten insofern, als $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion eine stärkere Affinität zur Pyritoberfläche besitzt als $Na^{\cdot}$-Ion, was eben anscheinend mit der verschiedenen Löslichkeit der entsprechenden Sulfate zusammenhängt.

D. Gruner (Mettlach/Saar)

Netz, H.-München, **Korrosionsverhütung durch Raumentnebelung.** (Werkstoffe und Korrosion **4**, 2, 1953). (3 S.)

Überall dort, wo mit großer Schwadendunstentwicklung zu rechnen ist, werden infolge des Feuchtigkeitsniederschlags erhebliche Schäden an Maschinen, Rohrleitungen, Decken und Wänden auftreten. Hier kann nur eine zweckmäßige Entnebelung Abhilfe bringen. Dies ist erreichbar durch Verwendung geschlossener Apparate, durch unmittelbares Absaugen unter Verwendung von Hauben und Einblasen von Warmluft, sowie durch Entnebelung des gesamten Raumes durch Zuführung von Warmluft und Absaugung der Raumluft durch Ventilatoren. — An Hand des i-x-Diagramms für feuchte Luft von Mollier lassen sich die zur Raumentnebelung notwendigen Bedingungen ableiten, wie an einem Beispiel gezeigt wird.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau/Elbe, **Neuzeitliche Metallspritzpistolen. II.** (Metalloberfläche **A 7**, 40, 1953). ($7^1/_2$ S.)

In Fortsetzung eines früheren Berichtes über den gleichen Gegenstand (Metalloberfläche **A 6**, 87—92 und 112, 1952) werden weitere handelsübliche Metalldraht-, Metallpulver- oder vorgeschmolzenes Metall spritzende Pistolen oder Spritzmaschinen deutscher und ausländischer Hersteller beschrieben. Für die Auswahl geeigneter Spritzpistolen werden Anhaltspunkte gegeben.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau/Elbe, und F. Roser-Stuttgart/Bad Cannstatt, **Altsand-Weiterverwendung.** (Gießerei, **39**, 558, 1952). (6 S.)

Die Wiederverwendung von Altsand für den Formenbau macht die Auffrischung der Korngrößenverteilung und der plastischen Sandeigenschaften zu den Werten notwendig, die als die günstigsten anzusehen sind. Die Korngrößenverteilung hat einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Sande. Sie ist ein wirksames Mittel, den Wassergehalt zu beeinflussen. — Wichtig ist auch die Entstaubung des Altsandes, z. B. durch Abschlemmen, Windsichten, Zentrifugieren oder nach dem Verdünnungsprinzip. Sehr gut bewährt hat sich die Anwendung sehr quellfähiger Bentonit-Tone zum Auffrischen der Bildsamkeit des Sandes. Da man bestrebt ist, den bisher entfernten Altsand weiterzuverwerten, verwendet man Einheitssand.

F. Peters (Hagen)

Flemming, M. G.-London, **Einfluß der Alkalität auf die Flotation von Bleimineralien.** (Mining Engineer, Dezember **1952**, 1231). ($5^1/_2$ S.)

Die Arbeit befaßt sich mit der drückenden Wirkung von alkalischen Flüssigkeiten in den Systemen Cerusit/Alkalicarbonat/Xanthat; Cerusit/Xynthat; Bleiglanz/Xanthat. Es zeigt sich, daß man keine allgemeingültige Theorie hierfür aufstellen kann, weil Chemismus und Mechanismus der Drückerwirkung von der Natur des betreffenden Systems Mineral/Kollektor abhängig sind. Von entscheidender Bedeutung für die Flotation dieser Systeme ist jedoch die genaue Abgrenzung des kritischen p_H.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Frick, F. F.-Anaconda, Mont., **Schwammeisen aus Anaconda.** (Mining Engineer, Januar **1953**, 83). (2 S.)

Beschreibung der Gewinnung von Schwammeisen der Anaconda Copper Mining Co., Anaconda, Montana, durch Reduktion eines aus Pyritkonzentrat gewonnenen Eisenoxydes. Aus 6,5 t Eisenoxyd entstehen 45 t schwammiges, etwa 50% metallisches Eisen enthaltendes Endprodukt pro Tag.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 130 und 131 (1953)

O. = Originalarbeit, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W.T.S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate.
Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**130** oder **131**) an, die zweite die Seitenzahl

Alexander, A. E. s. B. D. Powell
Alden, G. E. u. a. s. W. W. Howerton
Alfrey, T., jr., J. J. Bohrer und H. Mark, Copolymerisation. **B. 130,** 178
Ambelang, J. C., J. A. Shotton, G. W. Gottschalk u. a., Alkarylsulfonate bei Reifencord. **R. 131,** 123
Angerer-Ebert, E. v., Technische Kunstgriffe bei physik. Untersuchungen. **B. 131,** 47
ASTM (Textil-Material-Standards 1951). **B. 130,** 179
– (Textilmaterialien-Standards 1952). **B. 130,** 179
Auerbach, R., Lokalelemente, nichtmetallische. **W. K. 131,** 104
Austerweil, G. V., Ionen-Austauscher, (1), Selektivität. **R. 131,** 51
Avy, A. P., Staubmeßverfahren, Vereinfachung. **T. 131,** 108

Bailey, D. L. u. a. s. G. H. Wagner
Bankoff, S. G. und R. N. Shreve, Vinylchlorid, Polymerisation. **R. 131,** 120
Banks, M. K., W. T. McDaniel und P. N. Sales, Spodumenerze. **R. 131,** 124
Barkay, K. T. u. a. s. C. J. Malm
Barrer, R. M. und D. M. Crowe, Strömung von Gasen in porösem Stoff. **R. 131,** 52
—, N. Mackenzie und D. Macleod, Oberflächen-Messung, Adsorptionsmethode. **R. 131,** 113
Barrett, B. J. u. a. s. R. E. Reeves
Bartell, F. E. und J. E. Bower, Adsorption von Dämpfen an Silica-Gele. **R. 130,** 67
Barve, P. M. und A. K. Jambotkar, Koagulation, wechselseitige. **R. 131,** 116
Batzer, H. und H. J. Grunewald, Gerbung mit polymerisationsfähig. Substanzen. **R. 131,** 117
— und B. Mohr, Polyester mit Doppelbindungen. VII. **R. 131,** 119
Baxter, S. s. K. C. Bryant
Bayer, K., Zink u. Zinkleg., Oberflbehdlg. **R. 130,** 190
Bayley, C. H. s. A. S. Weatherburn
Becker, E. I. u. a. s. H. P. Gregor
Beckmann, H. u. a. s. L. Dautrebande
Van Beek, H., Chemiefasern, **R. 131,** 122
Behesovsky, F., Pulvermetallurgie 1951. **R. 130,** 190
Benoit, H., Kerr-Effekt, Relaxationszeit. **R. 131,** 50
Benson, S. W. und J. M. Seehof, Proteine IV., Sorption polarer Gase. **R. 130,** 186
Berger, H., Kunststoffe, Weichmacher. **R. 130,** 184
Berneis, K. s. R. Signer
Berthold, R., Schichtdickenmessungen m. β-Strahlen und Zählrohr. **R. 131,** 172
Bessant, K. H. C., M. G. Dilke, C. E. Hollis und J. J. Millane, Kunststoffproben, physik. Prüfung kleiner —. **R. 130,** 184
Bhattacharya, A. K. s. S. S. A. Jeoffrey
— s. R. Kumar
Bierling, H. s. H. Rath
Birdsall, D. H. s. B. W. Hotten
In den Birken, K.-H. s. H. Staudinger
Bloch, J. M. und G. Gommery, Montmorillonit-Suspensionen, Thixotropie u. Aufnahme v. NaOH. **R. 131,** 54
Block, R. J., R. LeStrange und G. Zweig, Papierchromatographie, Laboratoriums-Handbuch. **B. 131,** 48
Bockemüller, W. und R. Rebling, Elektrophorese, Apparatur. **R. 130,** 191
Boda, F., H. J. Hübener, H. Brückner und K. Hoeres, Aminosäuren im Papierchromatogramm. **R. 130,** 191
Boedeker, K., Rotationsviskosimeter, neues. **T. 131,** 106
Boelhouwer, C., J. Gerkens, Ong Tian Lie und H. I. Waterman, Fettsäuremethylester. Doppelbindungen während Hydrierung. **R. 131,** 112
Bohlbro, H. s. A. Nielsen
Boley, E. L., Spezialseifen. **R. 131,** 123
Böning, P., Aufladungserscheinungen an Staub, Papier, Spinnstoffen. **R. 130,** 126
Boudart, M., Elektronen, chemisches Potential bei chem. Adsorption u. Katalyse. **R. 130,** 182
Bowden, F. P., Reibung u. Oberflächenfilme. **R. 131,** 60
– und A. C. Moore, Adsorption v. Langkettenverbindungen auf radioakt. Metallen. **R. 131,** 52
Bower, J. E. s. F. E. Bartell
Brasseler, W. u. a. s. K. Götze
Bramston-Cook, H. E., Waschmittel, Rohmaterialien synthetischer —. **R. 131,** 124
Brauns, F. E., Lignin, Chemie. **B. 130,** 124
Brennecke, W., Fasern, vollsynthet. Waschbarkeit. **R. 130,** 68
Brozek, J. u. a. s. A. Keys
Brückner, H. u. a. s. F. Bode
Brunck, O. und A. Lissner, Analyse, quantitative. 2. Auflage. **B. 130,** 125
Bryant, K. C. und S. Baxter, Kieselsäure-Sole. **R. 130,** 182
Buckley, H. E., Siliziumkarbidkristalle, Oberflächenformen. **R. 131,** 52
Bufe, W., Metall und Gewebe. **R. 131,** 176
Buff, F. P., Oberflächenspannung, einige Betrachtg. **R. 131,** 53
Busby, G. W. und D. E. Grosvenor, Glycerin, Reinig. durch Ionenaustausch. **R. 131,** 112
Burma, D. P., Papier-Chromatographie, Rf-Werte. **R. 131,** 114
Busse, W. F., Textilfasern I., Preßdrucke. **R. 131,** 122

Cantow, H. J., Polyacrylsäureamidlösungen, Streulichtmessungen. **R. 130,** 126

Carpenter, G. B. und J. Donohue, N-Acetylglycin, Kristallstruktur. **R. 130,** 186
Casty, R., Wolle, Färben. **R. 130,** 185
Champetier, G., Fasern, synth. Eigenschaften u. Konstitution. **R. 131,** 122
Charles, W. D. s. A. M. Gaudin
Chatterjee, S. K., Keram. Rohstoffe, Elektrodialyse bei hoh. Spannung. **R. 130,** 187
Cholnocky, B. J., Primula officinalis, Protoplasmatik. **R. 131,** 176
Cleveland, F. C. s. R. W. Kerr
Cockbain, E. G., Ölteilchen in Emulsionen, Aggregation. **R. 131,** 116
Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques 1951, Elektrochem. Thermodynamik u. Kinetik. **B. 131,** 48
Compton, J. s. W. J. Hart
Compton, J., und W. J. Hart, Textilfasern, Beschmutzung. **R. 131,** 174
Conrad, F. u. a. s. E. Cremer
Conseiller, M. Y., Makromolekulare Lösungen, Elastizität. **R. 131,** 120
Corey, R. B. und J. Donohue, Polypeptidkette der Proteine, Abstände u. Winkel. **R. 130,** 186
Correns, C. W., Staub u. Bildung d. Sedimentgesteine. **T. 131,** 107
Crank, J. und G. S. Park, Diffusion in Hochpolymeren, Anomalien. **R. 131,** 50
Cremer, E., F. Conrad und Th. Kraus, Korngrößen, von Pulvern. **R. 131,** 111
Cross, C. A. und H. Ryder, Zusammenhang zwischen Erniedrigung des Flüssigkeitsspiegels, Strömungsgeschwindigkeit von Luftblasen in Wasser. **R. 130,** 192
Crowe, D. M. s. R. M. Barrer

Dall'Asta, G. u. a. s. W. Kern
Danckwerts, P. V., Absorption in fallenden Tropfen, Diffusion u. Reaktion. **R. 131,** 51
Dandliker, W. B., M. Moskowitz u. a., Elinin, physikal. Eigensch. **R. 130,** 186
Dautrebande, L., H. Beckmann und W. Walkenhorst, Feinstäube, Koagulation durch Aerosole. **T. 131,** 108
Davies, C. W., R. B. Hughes und S. M. Partridge, Aminosäurentrennung mit stark bas. Harz. **R. 130,** 192
Deile, O., H. Krämer und W. Klaus, Methylzellulose, adsorpt. Verhalt. an Polystyrol. **O. 130,** 105
Deimel, M. und W. Maurer, Ribo- u. Desoxyribo-Nukleinsäure. **R. 130,** 190
Detwiler, E. B. s. D. G. Patterson
Deutsche Ges. für Fettwissenschaft, Fette, Einheitsmeth. zur Untersuchg. **B. 131,** 49
DeWitt, S. Goodman s. F. R. N. Gurd
Dierichs, A. und K. Thieme, Schmieröle, Polarität u. Filmfestgkt. **R. 131,** 176
Dietrich, L., Staub, in Großindustrie. **T. 131,** 108
Dietz, T. J. u. a. s. W. W. Howerton
Dilke, M. G. u. a. s. K. H. C. Bessant
Dinegar, R. H. und R. H. Smellie, Schwefelsole, Stabilität v. monodisp. **R. 131,** 174
Dithmar, K., Kieselsäure hochdisperse — für Spinnereien. **R. 130,** 185
Dodt, E. u. a. s. E.-G. Hanssen
Döhle, W. s. H. Staudinger
Donohue, J. s. G. B. Carpenter
— s. R. B. Corey
Drain, L. E. u. a. s. J. A. Morrison
Drawert, H., Mikrosomen, Fluorochromierung. **R. 130,** 190
Dulovic, M. s. W. Gründer
Duval, X. und M. Niclause, Akkommodationskoeffizient, mehratom. Gase auf Metallen. **R. 131,** 53
Duyster, H. s. R. Wintgen

Ebert, H., Physikalisches Taschenbuch. **B. 131,** 47
Eckart, O., Bentonit als Formsandbinder. **R. 130,** 189
Edlbacher, S. und F. Leuthardt, Physiolog. Chemie I., Lehrbuch. **B. 131,** 48
Ehlers, J. F., o-Oxybenzylalkohol mit NaOH, komplexe Kationen. **O. 130,** 161
— und F. Heske, Komplexe Natrium-Phenol-Hydroxyde. **O. 130,** 165
— Harzblasen bei Harzbildg. aus Phenol u. Formaldehyd. **O. 131,** 137
— Harzblasen bei Härtung v. Phenol-Formaldehyd-Harzen. **O. 131,** 145
v. Eichborn, J. L., Staubtechnik, Bericht über Tagung März 1953. **T. 131,** 107
Eicke, H. s. A. Schulze
Eicke, R., Zellwand verkieselter Hölzer. **R. 130,** 192
Eifflaender, K., Kunststoffe, Korrosionsbeständigkeit. **R. 131,** 121
Eisenlohr, F. s. W. A. Roth
Elbeih, I. I. M. u. a. s. F. H. Pollard
Eley, D. D., J. Saunders und A. H. Sparks, Polymethacrylsäure, Verdünnungsentropie. **R. 130,** 66
Elliott, A., Haar, gestreckt. **R. 131,** 58
Elliott, R. L. s. B. Manoque
Elöd, E. und H. Rauch, Reyon und Zellwolle, Mikrostruktur. **R. 131,** 58
Elze, J. und H. Fischer, Eisen, Inhibitoren u. Löslichkeit. **R. 130,** 189
Engelhardt, Fr. s. H. Kölbel
v. Engelhardt, W., Tonsuspensionen, Fließen. **T. 131,** 107
Ewles, J. und C. N. Heap, Lumineszenz- u. Adsorption bei Oxyden u. Halogenid. **R. 131,** 112

Faltings, V., Kohlenstoff ^{14}C in Lebensmittelchemie. **R. 131,** 60
Farrar, J. und S. M. Neale, Zellulose, Verteil. v. Ionen zw. — u. Elektrolytlös. **R. 131,** 55
Ferrier, J. s. J. Ch. Pariaud
Ferry, J. D. und E. L. Foster, Polyvinylacetat-Lösungen, Viskosität. **R. 131,** 121
Feuge, R. O. s. A. T. Gros
Fischer, H. s. J. Elze
— und L. Koch, Aluminium, Oberflächenabtragung beim Polieren. **R. 130,** 189
Fischer, H. u. a. s. O. Hug
Flemming, M. G., Flotation v. Bleimineralen. **R. 131,** 177
Flory, P. L. s. A. R. Schultz
Foerster, F., Oberflächenschichten, Dicke. **R. 131,** 173
Foster, A. G., Sorptionhysteresis. **R. 131,** 114
Foster, E. L. s. J. D. Ferry
French, R. J., Schaumlöschmittel u. Wärmestrahlung. **R. 130,** 192
Frick, F. F., Schwammeisen aus Anaconda. **R. 131,** 177
Frost, A. A. und G. Pearson, Reaktionskinetik u. Mechanismen. **B. 131,** 109
Fuhrmann, W., Haare, Dehnungsmechanik. **R. 130,** 185

Gabler, F., Oberflächenprüfung, Interferenzgerät. **R. 131,** 126
Ganguly, A. K., Silica u. Silikatmineralien, basenaustauschende —-Kapazität. **R. 131,** 50
— und S. K. Mukherjee, Tone, Kationenaust. **R. 131,** 111
Garland, C. W. s. G. Jura
Gaudin, A. M. und W. D. Charles, Adsorption von Calcium u. Natrium an Pyrit. **R. 131,** 177
Geck, W. H., Stäube, explosive. **T. 131,** 106
Gentil, K. s. W. Lippert
Gerkens, J. u. a. s. C. Boelhouwer
Ghos J. C. und B. P. Gyani, Gelatine-Lösungen, Viskosit. v. isoel. **R. 130,** 182
Ghosh, B. N. s. R. K. Neogy
Ghosh, S. s. S. N. Tewari
Giles, C. H. und E. L. Neustädter, Monomolekulare Schichten, aromat. Verbdg. **R. 131,** 174
Glafey, R., Asbestverarbeitung, Neuerungen. **R. 131,** 123
Glöckner, E. s. E. Rammler
Goddard, E. D. und B. A. Pethica, Proteine u. Netzmittel. **R. 130,** 186
Gommery, G. s. J. M. Bloch
Gordon, M. und J. S. Taylor, Kautschuk, Nichtkrist. Copolymere v. synth. K. **R. 131,** 56
Gosting, L. J., Grenzflächenausbreitung bei Elektrophorese u. Ultrazentrifuge. **R. 131,** 51
Gottschalk, G. W. u. a. s. J. C. Ambelang
Götze, K., W. Brasseler und F. Hilgers, Textilfasern, elektrostat. Aufladung. **R. 131,** 121, 174
Graupner, K. und E. R. S. Winter, Selbstdiffusionskoeffizienten v. Flüssigk. **R. 130,** 66
Gregor, H. P., M. Taifer, L. Citarel und E. I. Becker, Chelat-Ionenaustauscherharze. **R. 131,** 111
Greth, Kunststoff-Rohstoffe. **R. 130,** 183
Grodzinski, P. und R. E. Leeds, Diamantpulver. **T. 131,** 108
Gros, A. T. und R. O. Feuge, Fettsäuren u. Methylester, Oberflspg., Viskosit. u. a. **R. 131,** 111
Groß, B., Rheolog. Verteilungsfunktionen. **O. 131,** 161
Grosvenor, D. E. s. G. W. Busby
Gruen, R. s. V. K. La Mer
Gründer, W. und M. Dulovic, Flotation, Weiß-Bleierz —. **R. 131,** 177
Grunewald, H. J. s. H. Batzer
Gurd, F. R. N. und De Witt S. Goodman, Human-Serumalbumin u. Zinkionen. **R. 131,** 175
Gustavson, K. H. und B. Holm, Polyamide, Reakt. m. Gerbstoffen. **R. 131,** 124
Guthmann, K., Staubteilchen, Bewegung in Gasen. **R. 131,** 177
Gyani, B. P., Adsorption v. Alkylhalogeniden an Kieselgel. **R. 131,** 113
— s. J. C. Ghos
— und A. P. B. Sinha, Aluminiumoxyd-Gel, Sorption v. Wasserdpf. **R. 130,** 181

Häberle, M. s. H. Staudinger
Hagen, G., Kunststoff-Dispersionen. **R. 131,** 56
Halsey, G. D., Mehrfachschichten-Isotherme. **R.** 131, 113
Hannell, J. W. u. a. s. K. R. Williams
Hanson, H. und W. Wenzel, Serumpeptidase, papierchromatogr. Nachw. **R. 130,** 128
Hanssen, E.-G., E. Dodt und E. G. Niemann, Stärke, Korngröße, Kornoberfläche u. Korngewicht. **O. 130,** 19
Harrap, B. S., Adsorption v. Mischfilmen a. Aktivkohle. **R. 131,** 53
Harris, J. C., Waschmittel, Bewertung. **R. 131,** 123
Hart, W. J. s. J. Compton
— u. J. Compton, Rußteilchen auf Fasernarten. **R. 131,** 175
Härtel, C., Zellsaft, „fester". **R. 131,** 176
Hartmann, A. s. W. Scheele
Hauser, E. A., Koagulation, moderne Auffassgen. **R. 131,** 116
Haurowitz, F., Proteine, Chemie und Biologie. **B. 130,** 179
Häussler, F. W., Schmierflüssigkeiten, Zähigkändrg. bei mech. Beanspr. **B. 131,** 49
Hawelek, A. s. M. Pflücke
Hayek, M., Elektrophorese in nichtwässr. Med. **R. 131,** 111
Heap, C. N. s. J. Ewles
Hedvall, J. A. und R. Lindner, Festkörperchemie, Einführung. **B. 130,** 124
Heidebroeck, E., Härte, Schmierung u. Verschleißfestigkeit. **R. 131,** 60
— Schmierflüssigkeiten, Verhalten. **R. 131,** 60
— Schmierung und Verschleiß bei Gleitreibung. **R. 131,** 60
Heinisch, K. F., Rohkautschuk, Verunreinigungen. **R. 131,** 118
Heinrich, F., Kunststoff-Spachtelböden. **R. 131,** 121
Henniker, J. C., Strömung in engen Kapillaren. **R. 131,** 172
Henschel, A. u. a. s. A. Keys
Herdle, L. E. u. a. s. G. A. Richter
Hermann, C., Translationsgruppen in n-Dimensionen. **B. 130,** 65
Hermans, J. J. s. D. T. F. Pals
Hersh, S. P. und D. J. Montgomery, Fasern, elektr. Widerstd. **R. 131,** 57
Herzfeld, K. F. und S. G. Reed, jr., Oberflächen energie bei kleinst. Teilch. **R. 130,** 181
Herzog, A., Faserstoffe, natürl. Färbg. tier. u. pfl. —. **R. 131,** 57
Heske, F. s. J. F. Ehlers
Hess, K. und H. Kiessig, Fasern, Langperioden-Interferenzen bei synthetischen. **O. 130,** 10
Heusch, R. s. E. Jenckel
Hilger, F. u. a. s. K. Götze
Hirsch, F., Wolle, Einwirkg. salpetr. Säure. **R. 130,** 184
Höchtlen, A. Polyurethane, Chemie u. Verarbeitg. R. 130, 184
Hoeres, K. s. F. Bode
Hoffmann, O. A., Brechung durch X-Strahlen bei koll. Elektrol. **R. 130,** 183
Höfler, K., Fluorochromfärbung am lebenden Protoplasten. **R. 130,** 128
— Tonoplastenmembran, Farbionenpermeabilität. **R. 130,** 128
— und H. Schindler, Algengallerten im Vitalfärbgvers. **R. 130,** 127
Hofmann, U. und Th. Nemetschek, Tonmineralien, Kleinwinkelstreuung. **O. 130,** 83
Hofmeier, H., Isolierfolien, Zellulosetriester. **R. 130,** 126
Hollis, C. E. u. a. s. K. H. C. Bessant
Holm, B. s. K. H. Gustavson
Hookway, H. T. und R. Townsend, Polyvinylalkohol-Membranen, osmot. Messungen. **R. 131,** 172
Hopff, H., Makromolekulare Verbindungen, thermisch. Abbau. **R. 131,** 118
Hoppe, P., Leichtstoffe u. Leichtstoffanwendung. **R. 131,** 118

Horn, O. und W. Starck, Fluor-Kunststoffe. **R. 131,** 120
Hosemann, R., Hochmolek. u. koll. Stoffe, statist. Charakt. d. Feinstrukt. **B. 130,** 65
Hotten, B. W. und D. H. Birdsall, Lithiumseifen in Öl, Feinstrukt. u. rheolog. Eigensch. **R. 131,** 54
Howerton, W. W., T. J. Dietz, A. D. Snyder und G. E. Alden, Lactopren EV, halbtechn. **R. 131,** 117
Hübener, H. s. F. Bode
Hug, O., W. Lippert und H. Fischer, Spermatozoen, elektronenopt. Bild. **R. 131,** 176
Hugel, G., Viskosität u. Strukt. organ. Verbdgen. **O. 131,** 4.
Huges, R. B. u. a. s. C. W. Davies
Hultzsch, K., Polyreaktionen, Zusammenhänge u. Abgrenzungen. **R. 130,** 184
Husemann, E., Stärkeforschung, neuere Ergebnisse. **T. 131,** 170

Imre, L., Reaktions-Kinetik, v. Ionen an kristall. Oberfl. **O. 131,** 21

Jacobi, B., Emulsionspolymerisation, Kolloidchemie. **R. 130,** 183
Jäger, G. und R. Krasemann, Sintertonerde u. Korrosion. **R. 130,** 188
Jagodzinski, H., Fehlordnung, Kooperative in Kristallen. **B. 130,** 65
Jambotkar, A. K. s. P. M. Barve
Jasper, J. J. und W. J. Mayer, Monofluoressigsäure u. Monojodessigs., Zwischenschichttension geg. Wasser. **R. 131,** 53
Jenckel, E., Gläser, Zusammenhg. zw. Schmelz- u. Einfriertemp. **O. 130,** 64
— Relaxationszeiten aus Schwinggsdauer u. Rückprallelast. **T. 131,** 105
— und R. Heusch, Einfriertemp. organ. Gläser an Tonmineralien. **O. 130,** 89
Jeoffrey, S. S. A. und A. K. Bhattacharya, Sol-Gel-Umwandlung. **R. 130,** 182
Jordan, D. O. und A. J. Taylor, Elektrophor. Beweglkt. v. Kohlenwsttröpfch. **R. 131,** 110
Jordan, P., Staubfeine Verteilungen u. Weltentstehungstheorien. **T. 131,** 107
Jung, Plastizitätstheorie. **T. 131,** 106
Jura, G. und C. W. Garland, Oberflächenspannung von Magnesiumoxyd. **R. 131,** 111
Jura, G. und K. S. Pitzer, Spezifische Wärme kleiner Teilch. b. tief. Temp. **R. 131,** 111

Kaghan, W. S. und R. N. Shreve, Styrol, Suspensionspolymerisation. **R. 131,** 120
Kämmerer, H. u. a. s. W. Kern.
van de Kamp, F.-P. s. F. Micheel
Kändler, W. und L. Miller, Sedimentationsapparat, neuer. **O. 130,** 172
Kaspras, B. s. W. Wiederholt
Katsurai, T. und H. Mikawa, Studien üb. auf Oberfl. schwimmende Teilchen. **W. K. 131,** 168
Kaufman, S. und C. R. Singleterry, Seifen, Mizellbildung. **R. 131,** 54
Keenan, A. G., R. W. Mooney und L. A. Wood, Kaolinit, austauschbare Ionen u. Wasseradsorption. **R. 131,** 52
Kegeles, G., Sedimentationsversuche, scharfe Grenzfläche. **R. 130,** 191
Keller, A. s. W. Stauffer
Kemball, Ch., Ammoniak u. Deuterium an Katalysatoren. **R. 131,** 115
Kern, W., G. Dall'Asta und H. Kämmerer, Phenol-Formaldehyd-Harze. **R. 131,** 119
Kerr, R. W. und F. C. Cleveland, Amylosen, Struktur. **R. 131,** 56
Kettner, H. s. H. Thiele
Keys, A., J. Brozek, A. Henschel, O. Mickelsen und H. Longstreet Taylor, Hungern b. Menschen, Biologie. **B. 130,** 179
Kickhöfen, B. und O. Westphal, Papierelektrophorese u. Papierchromatographie. **R. 131,** 172
— — Papierelektrophorese von Peptiden. **R. 131,** 172
Kiessig, H. s. K. Hess
Kiesskalt, S., Kornverteilungsnetze u. Oberflächentafeln. **R. 131,** 114
Kimbel, K. H., Elektrophoresestreifen durch Ultraviolettabsorption. **R. 131,** 176
Kirchhof, F., Ruße in Kautschukindustrie. **R. 130,** 67
Kisser, J. und W. Wittmann, Zellwände, fluoreszenzmikrosk. Unters. **R. 130,** 128
Klaus, W. u. a. s. O. Deile
Klein, H. s. F. Würstlin
Kleinschmidt, B. Polieren von Metallen. **R. 130,** 190
Klevens, H. B., Oberflächenakt. Stoffe in verd. Lösg. **R. 131,** 116
Knacke, O., I. N. Stranski und G. Wolff, Kristalle, Verdampfung. **B. 130,** 65
— I. N. Stranski und G. Wolff, Verdampfung, Probleme. **R. 131,** 110
Knappwost, A. Viskosimetrie, Methode d. schwingend. Hohlkörp. **R. 130,** 190
Kochanowsky, W., Viskosität, Druckabhängigkt. u. Schmierg. v. Gleitflächen. **O. 131,** 74
Koerner, J., Kunststoff-Hilfsstoffe. **R. 131,** 56
Kölbel, H. und Fr. Engelhardt, Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd u. Wasser. **R. 131,** 115
Kollek, L., Kunststoff-Industrie, Entwicklgsproblem d. deutschen —. **R. 130,** 183
Kopaczewski, W., Reinigungsmittel, experimentelle Grundlagen. **B. 130,** 66
Kossel, W., Oberflächenvorgänge, Beob. v. Krystallkugeln. **B. 130,** 65
Kostron, H., Leichtmetalle, Gefüge beim Drahtziehen. **R. 130,** 189
Kraay, G. M. und M. van den Tempel, Latex, Gelieren mit Zinkverbg. **R. 131,** 117
Krämer, H. u. a. s. O. Deile
Kramer, J., Oberflächenunters. mit Spitzenzähler. **T. 131,** 109
Krasemann, R. s. G. Jäger
Krässig, H., Hexamethylendiamin + Formaldehyd. **R. 131,** 119
Kraus, Th. u. a. s. E. Cremer
Kreger, W. u. a. s. R. A. Nordstrand
von Krusenstjern, A. s. O. Kubaschewsky
Kruyt, H. R., Kolloid-Wissenschaft. **B. 130,** 177
Kubaschewsky, O. und A. v. Krusenstjern, Eloxalschichten, Porigkeit. **R. 130,** 189
Kubu, E. T., Spannungsrelaxation von Fasermaterialien, Meßgeräte. **R. 131,** 58
— und D. J. Montgomery, Wollkeratin, Reduktion durch Cystein. **R. 131,** 58
Kühn, A., Farbkörper der Urzeit. **T. 131,** 108
Kumar, R. und A. K. Bhattacharya, Koagulation von Solen, Arsentrisulfid. **R. 131,** 116
Küster, E., Pflanzenzelle. **B. 131,** 49
— Vitalfärbung der Pflanzenzellen. **R. 130,** 190
Kutzelnigg, A., Metallfilme, Interferenzfarben bei elektrolyt. abgeschied. **R. 131,** 112
Kynch, G. J., Sedimentation, Theorie. **R. 131,** 110

Land, W. M. s. B. H. Maddock
Landsberg, R., Kupferferrocyanidmembran, Halbdurchlässigkeit. **R. 131,** 50
Lange, H., Mizellenbildung in Mischlösg. homol. Paraffinkettensalze. **O. 131,** 96
Langenbeck, W., Organische Chemie. **B. 131,** 47
Larose, P., Wolle, Aufnahme v. Chlorwasserstoff. **R. 131,** 122
Laszlo, Z., Elektroosmose im Wechselfeld. **O. 131,** 18
Lauer, F. J., Kolloide, Zerteilung u. Trennung durch therm. Kapilaranalyse. **O. 130,** 176
Lawton, E. J. u. a. s. J. F. Saeman
Lecky, J. u. a. s. J. F. Shultz
Lecuona, P. L., Gasreinigung, elektrostatische. **R. 130,** 192
Leeds, R. E. s. P. Grodzinski
Lefferts, E. B. u. a. s. C. J. Malm
Leisen, H., Kupfer, Oberflächenstruktur v. poliertem —. **R. 130,** 190
Lepetit, F., Latexmischungen, Verw. v. Öl. **R. 131,** 118
LeStrange, R. u. a. s. R. J. Block
Leuthardt, F. s. S. Edlbacher
Lewin, J., Serum- u. Plasma-Proteine. **R. 131,** 175
Lieser, Th., Cellulosechemie, kurzes Lehrbuch. **B. 130,** 178
Lindemann, E., Amylose, Gestalt u. fermentativ. Abbau. **T. 131,** 170
Linseis, M., Kaolinitsuspensionen, Verflüssigung. **R. 130,** 187
Lippert, W. und K. Gentil, Schmetterlingsschuppen, Elektronenmikr. **R. 130,** 127
Lippert, W. u. a. s. O. Hug
Lissner, A. s. O. Brunck
Loeb, A. L., Kolloid-Teilchen, Doppelschicht. **R. 130,** 67
Lombard, F., Oxyundekansäure, Polykondensation. **R. 131,** 121
Long, G. A. s. S. Prager
Longstreet Taylor, H. u. a. s. A. Keys
Longsworth, L. G., Diffusion v. Aminosäuren, Peptiden u. Zuckern. **R. 130,** 181
Löpman, G. s. W. Seith
Los, J. M. u. a. s. J. A. Morrison
Low, B. W. und E. J. Weichel, Serumalbuminpräparate, opt. u. morphol. Untersuchg. **R. 131,** 175
Lüderitz, O. und O. Westphal, Polysaccharid-Pyrogen aus Colibakt. **R. 130,** 191
Lüttmer, J. H., Schlickbildung. **W. K. 131,** 38

Mack, C. P., Vinylverbindungen, Stabilisierung. **R. 131,** 117
Mackenzie, N. u. a. s. R. M. Barrer
Mackenzie, R., R. Meldau u. H. S. Robertson, Nontronite, Teilchenform u. Mineralogie. **R. 131,** 51
Mackor, E. L. und J. H. van der Waals, Adsorption v. stäbchenförm. Molek. **R. 131,** 53
Macleod, D. u. a. s. R. M. Barrer
Maddock, B. H. und W. M. Land, Fluorothene, Drahtisolierung. **R. 131,** 121
Mahr, C., Anorganisches Grundpraktikum. **B. 131,** 109
Malm, C. J., K. T. Barkay, D. C. May und E. B. Lefferts, Zellulose, Vorbehdlg. vor Acetylierg. **R. 131,** 55
Manley, R. St. J. und S. G. Mason, Suspensionen, Teilchenbeweg. in gescherten —. **R. 131,** 171
Manneck, H., Wasch- und Reinigungsmittel. **B. 130,** 66
Manoque, B. und R. L. Elliott, Wolle, elektronenmikr. Unters. **R. 131,** 175
Marshall, P. A. und W. J. Moore, Seidenfibroin, Bindg. v. Ammoniak. **R. 130,** 128
Mason, S. G. s. R. St. J. Manley
Matijević, E. s. B. Tezak
Matthes, M., Glasseiden, Festigkeit u. Drehung. **R. 130,** 187
May, D. C. u. a. s. C. J. Malm
Mayer, W., Kornverteilungs- u. Verteilungszahlenkurven. **R. 131,** 114
Mayer, W. J. s. J. J. Jasper
Maurer, W. s. M. Deimel
Mazzeno, jr., L. W. u. a. s. R. E. Reeves
McDaniel, W. T. u. a. s. M. K. Banks
Meinecke, E., Spateisenstein, Zerkleinerungsmaschine. **R. 130,** 192
Meinig, F. und R. Meldau, Feinstaubgeräte. **T. 131,** 108
Meiswinkel, Kupferdrähte, Prüfg. d. Zinnauflagen. **R. 130,** 189
Meldau, R. s. F. Meinig
La Mer, V. K. und R. Gruen, Dampfdruck u. Krümmungsradius, Kelvin'sche Beziehg. **R. 131,** 114
Merk, H. s. H. Rath
Mewes, E., Fließeigenschaften, einfach. mechan. Modelle. **O. 131,** 84
— Verformungen u. Fließvorgänge, Systematik. **O. 130,** 120
Meyer, C. L., Sinterwerkstoffe, elektr. Kontakte. **R. 130,** 188
Meyer, H. u. a. s. H. Rath
Meyerhoff, Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehg., Einheitlichkeit. **R. 131,** 172
Micheel, F. und F.-P. van de Kamp, Zuckergemische, Trennng. d. Elektrophorese u. Papierchromatogr. **R. 130,** 191
Mickelsen, O. u. a. s. A. Keys
Mikawa, H. s. T. Katsurai
Millane, J. J. u. a. s. K. H. C. Bessant
Miller, L., Adsorption an Quarz, Kanteneinfluß. **O. 131,** 154
Miller, L. s. W. Kändler
Millett, M. A. u. a. s. J. F. Saeman
Milloway, W. T. s. D. J. Montgomery
Mohr, B. s. H. Batzer
Mommaerts, W. F. H. M., Streulichtintensitätsmessung nach Brice. **R. 130,** 126
Montgomery, D. J. s. S. P. Hersh
— s. E. T. Kubu
— und W. T. Milloway, Faserquerschnitts-Fläche, Vibroskop-Methode. **R. 131,** 57
Mooney, R. W. u. a. s. A. G. Keenan
Moore, A. C. s. F. P. Bowden
Moore, W. J. s. P. A. Marshall
Morris, T. M., Flotationsgeschwindigkeit als Funktion d. Teilchengröße. **R. 130,** 192
Morrison, J. A., J. M. Los und L. E. Drain, Adsorb. Argon auf Titandioxyd. **R. 131,** 112
Morton, A. A., Alfin-Kautschuk. **R. 131,** 117
Moskowitz, M. u. a. s. W. B. Dandliker
Mowery, D. F., jr. D-Glukose u. D-Fruktose, Trennung d. Adsorbentien. **R. 131,** 112
Mukherjee, S. K. s. A. K. Ganguly
Müller, F. H., Rheologie, Bericht ü. Arbeitssitzung März 1953. **T. 131,** 105
Müller, G. s. G. Schulz

Nagel, R., Staubtechnische Probleme, Getreidemühlen. **T. 131,** 108

Neale, S. M. s. J. Farrar
Nemetschek, Th. s. U. Hofmann
Neogy, R. K. und B. N. Gosh, Viskosität v. Emulsionen. **R. 130,** 182
Netz, H., Korrosionsverhütung durch Raumentnebelung. **R. 131,** 177
Neugebauer, Th., Proteinmoleküle, Entstehung im Protoplasma. **R. 130,** 187
Neustädter, E. L. s. C. H. Giles
Niclause, M. s. X. Duval
Nielsen, A. und H. Bohlbro, Katalysatoren, Ammoniak-Synthese. **R. 131,** 115
Niemann, E. G. u. a. s. E. G. Hanssen
Niggli, P., Symmetrielehre, Krystall-, Fourier- u. Pattersonraum. **B. 130,** 65
Nitzsche, S., Siliziumkunststoffe. **R. 131,** 56
Nordstrand, R. A., W. Kreger und H. E. Ries jr., Silikagele, Adsorptionsstudium. **R. 131,** 112
Nurse, J. T. und F. Wormwell, Film auf Metalloberfl., Isolierg. u. Untersuchg. **R. 131,** 173

O'Daniel, H., Fest-Körper, Struktur u. Materie. **B. 130,** 65
Ong Tian Lie, u. a. s. C. Boelhouwer

Pals, D. T. F. und J. J. Hermans, Pektin u. Carboxymethylzellulose, Natriumsalze. **R. 130,** 68
Pariaud, J. Ch. und J. Ferrier, Viscosereyon, Fällbäder. **R. 131,** 117
Park, G. S., Difussion in Polystyrol. **R. 131,** 51
— Diffusionskoeffizienten v. Methylenchlorid in Polystyrol. **R. 130,** 181
— s. J. Crank
Parker, K. und L. Tritsch, Metallseifen als Geliermittel f. Kunststoffgele. **R. 131,** 124
Partridge, S. M. u. a. s. C. W. Davies
Patterson, A. M., Dictionary, Dtsch.-engl. Wörterbuch für Chem. **B. 131,** 49
Patterson, D. G. und E. B. Detwiler, Harze als Appreturmittel u. Veredlgsprod. **R. 131,** 59
Paulson, M. H., Sulfatierung u. Sulfonierung. **R. 131,** 123
Pawlowski, J., Reibungsgesetz nicht-newt. Flüssigkeiten. **O. 130,** 129
— Rheolog. Vorgänge als mechan. thermodyn. Problem. **O. 131,** 11
Pearson, G. s. A. A. Frost
Perner, E., Zelleinschlüsse lebender Gewebe. **R. 130,** 192
Peterson, D. H. und L. M. Reineke, Antibiotika, papierchromatogr. Technik. **R. 130,** 191
Pethica, B. A. s. E. D. Goddard
Petri, R., Beizen zur Oberflächenveredlung. **R. 130,** 188
Pflücke, M. und A. Hawelek, Periodica Chimica. **B. 130,** 125
Pines, A. N. u. a. s. G. H. Wagner
Pinner, S. H., Mischpolymerisation. **R. 130,** 183
Piskur, M. M., Fette, Öle und Seifen, Jahresber. üb. Lit. **R. 130,** 181
Pitzer, K. S. s. G. Jura
Pollak, Alodine, Schutzverf. f. Leichtmet. **R. 130,** 190
Pollard, F. H., J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih, Papierchromatographie, anorganische Verbindungen. **R. 131,** 113
Pollermann, M., Tropfenbildung an Ionen in Wasserdampf. **R. 131,** 50
Powell, B. D. und A. E. Alexander, Monomolekulare Schichten. **R. 131,** 54
Prager, S. und F. A. Long, Diffusion v. Kohlenwasserst. in Polyisobutylen. **R. 130,** 181
Prasad, M., K. E. Subramanian u. a., Thixotrope Gele, Lichtstreuung. **R. 131,** 54
Prigge, R., Paul-Ehrlich-Institut, Gg.-Speyer-Haus, Ferd.-Blum-Institut. **B. 131,** 110

Radczewski, O. E. und R. Rath, Tone, Mineralbestand. **R. 130,** 188
Rammler, E. und E. Glöckner, Körnungsanalysen. **R. 131,** 114
Ranby, B. G., α-, β- und γ-Zellulose, physik. Kennzeichen. **R. 130,** 127
Rath, H., Textilchemie, Lehrb. **B. 130,** 178
— und H. Merk, Färben u. Schallwellen. **R. 130,** 68
— H. Meyer und H. Bierling, Ketene, Einwirkung auf Fasern. **R. 131,** 57
Rath, R. s. O. E. Radczewski
Raub, E., Galv. Metallniederschl. **R. 131,** 174
Rauch, H. s. E. Elöd
Rebling, R. s. W. Bockemüller
Reed, S. G. s. K. F. Herzfeld
Reeves, R. E., B. J. Barrett und L. W. Mazzeno, jr., Baumwollzellulose, Hydrolyse methylierter —. **R. 130,** 127
Reinecke, L. M. s. D. H. Petersen
Reininger, H., Haftgrundmetall-Oberflächen. **R. 130,** 189
— Metallspritzpistolen. **R. 130,** 188
— Metallspritzpistolen, neuzeitliche. **R. 131,** 177
— u. F. Roser, Altsand-Weiterverwendung. **R. 131,** 177
Reitmeister, W., Sandformen, Gefügeaufbaubilder. **R. 131,** 176
Richter, G. A., L. E. Herdle und W. E. Wahtera, Zellulose, Dampfaufnahme. **R. 131,** 55
Rideal, E., Kolloidwissenschaft: Ein Kapitel Chemie. **R. 130,** 67
Ries, H. E. jr. u. a. s. R. A. Nordstrand
Roberts, E. R. u. a. s. J. H. Singleton
Rose, H. E., Oberfläche: Bestmg. d. spezif. —. **R. 130,** 181
Roser, F., s. H. Reininger
Rost, U., Fließgesetze, Ermittlg. mit viskosim. Meth. **T. 131,** 105
Roth, W. A., F. Eisenlohr und F. Löwe, Refraktometrisches Hilfsbuch. **B. 130,** 125
Röttger, H., Serum-Eiweißfraktionen bei Papierelektrophorese. **R. 130,** 190
Rüggeberg, H., Stärke, Amylopektin-Phosphate u. Kleistereigensch. **T. 131,** 170
— Stärketagung, April 1953 in Detmold. **T. 131,** 170
Ruska, E., Elektronenlinsen, regelbare magnetostatische. **R. 130,** 125
Rust, H. H., Schallimpulse mit ferromagnet. Sedimenten. **O. 131,** 158
Ryder, H. s. C. A. Cross

Saeman, J. F., M. A. Millett und E. J. Lawton, Zellulose, Einwirkung v. Kathodenstrahlung. **R. 131,** 55
Sales, P. N. u. a. s. M. K. Banks
Sarkar, A. K., Kohleteere, elektronenmikroskop. Studium. **O. 130,** 116
Samec, M., Stärke, Wasserstoffbindg. d. Eigensch. u. Reaktionsfähgkt. **T. 131,** 170

Saunders, J. u. a. s. D. D. Eley
Schaeffer, A., Farbstoffe, Entwicklg. d. künstl. organ. **B. 131,** 49
Scharf, J., Polarisationsopt. Unters. an Ganglienzellen. **R. 130,** 128
Scheele, W. und A. Hartmann, Sulfamiden in Benzol u. Naphthalin, Assoziation. **O. 131,** 126
Schenkel, W. und U. W. Schmidt, Oberflächen, Normung d. technischen —. **R. 131,** 114
Schiltknecht, E., Härteprüfung an Schaum- u. Schwammkautschuk. **R. 130,** 67
Schindler, H. s. K. Höfler
Schlitt, W., Kunststoffe, zellige u. verschäumte. **R. 131,** 120
Schmidt, U. W. s. W. Schenkel
Schmidt, W., Oberflächenmessung mit Tastschnittgeräten. **R. 131,** 114
Schramm, G., Virus, Größe u. Gest. d. Kartoffel-γ —. **R. 130,** 127
Schultz, A. R. und P. L. Flory, Phasengleichgewichte in Syst. aus Hochpolym. u. Lösungsmitt. **R. 131,** 51
Schultz-Grunow, F. und H. Weymann, Fließkurven u. Relaxationszeiten an Rohr- u. Rotationsviskosim. **O. 131,** 61
Schultze, H. E., Plasmaeiweißkörper. **R. 130,** 68
Schulz, G. V., Hochpolymere Stoffe, gute u. schl. Lösungsmittel. R. 130, 184
— und G. Müller, Polyvinylbutyral. **R. 130,** 183
Schulz, K. u. a. s. B. Tezak
Schulze, A. und H. Eicke, Metallschichten, elektr. Verhalten dünner —. **R. 131,** 173
Schwab, R., Wolle, physik. Eigensch. **R. 130,** 185
Schwantes, H. O., Zellbestandteile, isoelektr. Punkt. **R. 130,** 127
Schwerdtfeger, E., Papierchromatographie, modifiz. Technik. **R. 131,** 172
Schytil, F. und R. Volpers, Gummifüllstoffe, verstärkende Wirkung. **O. 130,** 110
Scott, G. V. und W. E. Thompson, Schaumkonsistenz, Messung. **R. 131,** 115
Seehof, J. M. s. S. W. Benson
Seith, W. und G. Löpmann, Diffusion v. Met. in gesint. Al-Proben. **R. 130,** 66
Seligman, B. u. a. s. J. F. Shultz
Selwood, P. W. s. E. Weir
Shotton, J. A. u. a. s. J. C. Ambelang
Shreve, R. N. s. S. G. Bankoff
— s. W. S. Kaghan
Shultz, J. F., B. Seligman, J. Lecky und R. B. Anderson, Katalysatoren, Fischer-Tropsch-Synth. **R. 131,** 115
Signer, R. und K. Berneis, Kapillarviskosimeter f. kl. Strömungsgradienten. **R. 131,** 171
Singleton, J. H., E. R. Roberts und E. R. S. Winter, Deuterium u. Ammoniak an Katalysatoren. **R. 131,** 115
Sinha, A. P. B. s. B. P. Gyani
Singleterry, C. R. s. S. Kaufman
Sippel, A., Natur- u. Kunstfasern, Verbesserungsverfahren. **R. 131,** 174
Slabaugh, W. H., Bentonit, Neutralisationswärme v. Wasserstoff —. **R. 130,** 180
Smekal, A., Glaszustände, Existenzbedingungen. **B. 130,** 65
— Hochpolymere, thermisches Rückfließen. **T. 131,** 106
Smekal, A., Plastizität von Festkörpern, athermische. **T. 131,** 106
Smellie, R. H. s. R. H. Dinegar
Smith, A. S., Extraktionsausbeute. **R. 131,** 59
Synder, A. D. u. a. s. W. W. Howerton
Söhne, W., Ackerboden, Druckvertlg. u. Verformbark. **O. 131,** 89
Sparks, A. H. s. D. D. Eley
Späth, W., Härtemessung, Einfl. v. Oberflächenfilmen. **R. 130,** 188
Starck, W. s. O. Horn
Staudinger, H., K.-H. In den Birken und M. Staudinger, Zellulosen, mizellar. od. makromol. Bau. **R. 131,** 55
— und W. Döhle, Zellulosen, Acetylierung v. Inclusions —. **R. 131,** 56
— — Zellulosen, Übergang v. nat. in merceris. —. **R. 131,** 56
— und M. Häberle, Polyvinylacetate. **R. 131,** 118
— — Polyvinyl-acetylacetate. **R. 130,** 183
— — Polyvinylchloride. **R. 131,** 118
Stauffer, W. und A. Keller, Oberflächenfehler in Werkstücken. **R. 130,** 126
Staverman, A. J., Membranvorgänge, Ungleichgewichts-Thermodynamik. **R. 130,** 180
Stoeckhert, K., Kunststoffe im Nahrungsmittelgewerbe. **R. 130,** 187
Stranski, I. N. u. a. s. O. Knacke
Stuart, H. A., Struktur des freien Moleküls. **B. 131,** 46
Stüpel, H., Waschmittel, synthet. **R. 130,** 186; **131,** 58
Subramanian, K. E. s. M. Prasad
Suhrmann, R. und K. Schulz, Adsorbierende Oberfläche, elektron. Wechselwirkg. mit chemosorbierten Molekeln. **R. 131,** 172
Swanson, J. M. u. a. s. K. R. Williams
Sweitzer, C. W., Kautschuk, Verstärkg. durch Ruß. **R. 131,** 118

Taifer, M. u. a. s. H. P. Gregor
Taylor, A. J. s. D. O. Jordan
Taylor, J. S. s. M. Gordon
van den Tempel, M. s. G. M. Kraay
Tewari, N. S., Chromoxyde, Röntgenstreuung. **W. K. 130,** 123
— Chrom- u. Aluminiumoxyd, Fluoreszenzanalyse. **W. K. 130,** 123
— und S. Ghosh, Aluminiumoxyd, Natur d. hydratis. **O. 130,** 167
— — Chromoxyd, Natur des hydratis. **O. 130,** 169
Tezak, B., E. Matijevic und K. Schulz, Koagulation v. hydrophob. Solen, Ag.-Halide. **R. 131,** 54
Thiele, H. und H. Kettner, Huminsäuren. **O. 130,** 131
Thieme, K. s. A. Dierichs
Thomas, A. M., Diffusion und Sorption, Permeation. **R. 130,** 185
Thomsen, G., Serumproteine Bindg. v. Quecksilber. **R. 130,** 191
Thomson, W. E. s. G. V. Scott
Tiedt, J. und E. V. Truter, Wollfett in Emulsionen. **R. 131,** 116
Tilmann, W., Strömungen normal-zäher Stoffe, Berechnung. **O. 131,** 66
Tolansky, S., Lichtprofilmikroskop für Oberflächenstudien. **R. 131,** 124

Torre, Zähfeste u. firmviskose Stoffe. T. **131,** 107
Townsend, R. s. H. T. Hookway
Treiber, E., Zellulose u. Derivate, Lichtabsorption. **130,** 39; Berichtigung: **131,** 46
Treiber, M., Zellulose u. Derivate, Lichtabsorption. **O. 130,** 39
Trimborn, W., Lackkunstharze für Oberflächenschutz. **R. 131,** 121
Truter, E. V., s. J. Tiedt
Tyuzyo, K., Assoziationsgrad flüssg. Verbdg. aus Viskositäten. **O. 131,** 40
Ulmann, E., Stärkeabbau, Grundlagen des thermischen —. **O. 130,** 31
Ulmann, M., Amylose der Kartoffelstärke. **R. 130,** 182
Umrath, K., Protoplasmaströmung. **R. 131,** 176
Url, W. Permeabilitätsstudien mit Fettsäureamiden. **R. 130,** 127

Verma, A. R., Siliziumkarbidkristalle, Polytypie. **R. 131,** 52
Vidmajer, A., Molybdäntrioxyd, übermikrosk. Untersuchg. **O. 130,** 69
Voet-Borger, A., Druckfarbe u. Papier. **B. 131,** 171
Volpers, R. s. F. Schytil
Volz, G., Zellwände, Porengrößen pflanzlicher —. **R. 131,** 124

van der Waals, J. H. s. E. L. Mackor
Waeser, B., Ionenaustauscher. **P. B. 131,** 41
Weatherburn, A. S. und C. H. Bayley, Textilfasern, Sorption synth. oberfl.-akt. Verbdg. **R. 131,** 59
Wagner, G. H., D. L. Bailey, A. N. Pines u. a., Vinyltrichlorsilan u. Vinyltriäthoxysilan, Reakt. **R. 131,** 119
Wantera, W. E. u. a. s. G. A. Richter
Walkenhorst, W. u. a. s. L. Dautrebande
Waterman, H. I. s. C. Boelhouwer
Weber, F., Textilveredlung u. Licht. **R. 131,** 59
Weichel, E. J. s. B. W. Low
Weir Toor, E. und P. W. Selwood, Kautschuk, diamagnet. Anisotropie v. Naturg. u. synthet. Gummiarten. **R. 130,** 126
Westphal, O. s. O. Lüderitz
— s. B. Kickhöfen
Weymann, H. s. F. Schultz-Grunow
White, Th., Tone, Wirkg. v. Gerbstoffen. **R. 130,** 188
Wiederholt, W. und B. Kaspras, Schichtdikkenbestg. v. Metallüberzügen auf Alum. **R. 130,** 190
Williams, K. R., J. W. Hannell und J. M. Swanson, Cord-Ermüdung, Reifen. **R. 131,** 175
Williams, T. I., Papierchromatographie, Ursprung. **R. 131,** 173
Winter, E. R. S. s. K. Graupner
— u. a. s. J. H. Singleton
Wintgen, R. und H. Duyster, Keimmethode von Zsigmondy. **O. 131,** 1
Witte, H., Legierungen, Brillouin-Zonen. **B. 130,** 66
Wittmann, W. J. s. P. A. Kisser
Wolff, G. u. a. s. O. Knacke
Wolff, O., Beschallgerät, Herstellg. elektronenmikr. Präp. **R. 130,** 191
Wood, L. A. u. a. s. A. G. Keenan
Wormwell, F. s. J. T. Nurse
Wullhorst, B., Aktivkohle in der Galvanotechnik. **R. 131,** 173
— Glänzen u. Galvanisierung. **R. 131,** 173
Würstlin, F. und H. Klein, Weichmachung v. Makromolekularen. **R. 131,** 120

Young, D. M., Adsorptn. Argon a. KCl. **R. 131,** 113

Zagar, L., Diskret disperse Systeme. **O. 130,** 1
Ziegenspeck, H., Getreidekörner, Pigmentschicht. **R. 130,** 127
Zimmermann, jr., H. K., Zuckerlösungen, Viskositätsparameter. **R. 131,** 110
Zimmermann, M., Austauscher, Schnellprüfung. **R. 130,** 68
Zoellner, H., Dichte keramischer Stoffe. **R. 131,** 176
Zweig, G. u. a. s. R. J. Block
Zwicker, U., Diffusionsschichten in Eisen. **R. 130,** 188

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 130 und 131 (1953)

O. = Originalarbeit, **W. K.** = Wissenschaftl. Kurzberichte, **W. T. S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P. B.** = Patentberichte, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**130** oder **131**) an, die zweite die Seitenzahl

N-Acetylglycin, Kristallstruktur, Carpenter u. Donohue. **R. 130,** 186
Ackerboden, Druckverteilung u. Verformbarkeit, Söhne, **O. 131,** 89
Adsorb. Argon auf Titandioxyd, Morrison, Los u. a. **R. 131,** 112
Adsorbierende Oberfläche, elektron. Wechselwirkung mit chemosorbierten Molek., Suhrmann u. Schulz. **R. 131,** 172
Adsorption von Dämpfen an Silica-Gele, Bartell u. Bower, **R. 130,** 67
— in fallenden Tropfen, Diffusion u. Reaktion, Danckwerts, **R. 131,** 51
— v. Langkettenverbdg. auf radioaktiv. Metallen, Bowden u. Moore. **R. 131,** 52
— v. Alkyhalogeniden an Kieselgel, Gyani. **R. 131,** 113
— v. Mischfilmen auf Aktivkohle, Harrap, **R. 131,** 53
— v. stäbchenförm. Molekülen, Mackor u. van der Waals, **R. 131,** 53
— Argon an KCl., Young, **R. 131,** 113
— an Quarz, Kanteneinfluß., Miller. **O. 131,** 154
— von Calcium u. Natrium an Pyrit, Gaudin. **R. 131,** 177
Aerosol-Forschung und -Therapie, **R. 130,** 128
Akkommodationskoeffizient, mehratomig. Gase auf Metallen, Duval u. Niclause, **R. 131,** 53
Aktivkohle in der Galvanotechnik, Wullhorst. **R. 131,** 173
Alfin-Kautschuk, Morton, **R. 131,** 117
Algengallerten im Vitalfärbungsvers., Höfler u. Schindler. **R. 130,** 127
Alkalität, Einfluß auf Flotation, Flemming. **R. 131,** 177
Alkarylsulfonate bei Reifencord, Ambelang, Shotton u. a. **R. 131,** 123
Alodine, Schutzverfahren für Leichtmetalle, Pollak, **R. 130,** 190
α-, β- und γ-Zellulose, phys. Kennzeichen, Rånby, **R. 130,** 127
Altsand-Weiterverwendung, Reininger u. Roser. **R. 131,** 177
Aluminium, Oberflächenabtragung beim Polieren, Fischer u. Koch, **R. 130,** 189
Aluminiumoxyd, Natur des hydratis., Tewari u. Ghosh. **O. 130,** 167
Aluminiumoxyd-Gel, Sorption v. Wasserdampf, Gyani u. Sinha, **R. 130,** 181
Aminosäuren im Papierchromatogramm, Bode u. Hübener, **R. 130,** 191
Aminosäurentrennung m. stark bas. Harz., Davies, Hughes u. a., **R. 130,** 192
Amoniak u. Katalysatore, Kemball, **R. 131,** 115
Amylose der Kartoffelstärke, Ulmann, **R. 130,** 182
— Gestalt u. fermentat. Abbau, Lindemann. **T. 131,** 170
Amylosen, Struktur, Kerr u. Cleveland, **R. 131,** 56
Analyse, quantitative, Brunck u. Lissner, **B. 130,** 125
Anorganisches Grundpraktikum, Mahr, **B. 131,** 109
Antibiotika, papierchromatogr. Techn., Peterson u. Reineke, **R. 130,** 191
Asbestverarbeitung, Neuerungen, Glafey, **R. 131,** 123
Assoziationsgrad flüss. Verbindg. aus Viskositäten, Tyuzyo, **O. 131,** 40
Aufladungserscheinungen an Staub, Papier, Spinnstoffen, Böning, **R. 130,** 126
Austauscher, Zimmermann, **R. 130,** 68

Baumwollzellulose, Hydrolyse methylierter —, Reevers, Barrett u. a. **R. 130,** 127
Beizen zur Oberflächenveredlung. Petri, **R. 130,** 188
Bentonit als Formsandbinder, Eckart, **R. 130,** 189
— Neutralisationswärme v. Wasserstoff- —, Slabaugh. **R. 130,** 180
Beschallgerät, Herstellung elektronenmikr. Präparate, Wolff, **R. 130,** 191
Brechung durch X-Strahlen bei koll. Elektrolyten, Hoffmann, **R. 130,** 183

Cellulosechemie, kurzes Lehrbuch, Lieser, **B. 130,** 178
Chelat-Ionenaustauscherharze, Gregor, Taifer u. a. **R. 131,** 111
Chemiefasern, 50 Jahr, van Beek, **R. 131,** 122
Chrom- u. Al-Oxyde, Fluoreszenzanalyse, Tewari. **W. K. 130,** 123
Chromoxyd, Natur des hydratisiert. —, Tewari u. Ghosh. **O. 130,** 169
Chromoxyde, Röntgenstreuung, Tewari, **W. K. 130,** 123
Coal-Tars, electron-microsc., Sarkar, **O. 130,** 116
Copolymerisation, Alfrey, Bohrer und Mark, **B. 130,** 178
Cord-Ermüdung in Reifen, Williams, Hannell u. a. **R. 131,** 175

Dampfdruck und Krümmungsradius, Kelvinsche Beziehungen, La Mer u. Gruen, **R. 131,** 114
Deuterium u. Ammoniak an Katalysatoren, Singleton, Roberts u. a. **R. 131,** 115
Diamantpulver, Grodzinski u. Leeds, **T. 131,** 108
Dichte keramischer Stoffe, Zoellner. **R. 131,** 176
Dictionary, Deutsch-engl. Wörterbuch f. Chem., Patterson, **B. 131,** 49
Diffusion in Hochpolymeren, Anomalien, Crank u. Park, **R. 131,** 50
— v. Aminosäuren, Peptiden u. Zuckern, Longsworth. **R. 130,** 181
— in Polystrol, Park, **R. 131,** 51
— v. Kohlenwasserst. i. Polyisobutylen, Prager u. Long, **R. 130,** 181
— von Metallen in gesintert. Al. Seith u. Löpmann, **R. 130,** 65
Diffusionskoeffizient, v. Methylenchlorid in Polystyrol, Park, **R. 130,** 181
Diffusionsschichten i. Eisen, Zwicker, **R. 130,** 188
Diskret disperse Systeme, Zagar, **O. 130,** 1
Druckfarbe und Papier, Voet-Borger. **B. 131,** 171

Einfriertemp. org. Gläser an Tonmineralien, Jenckel u. Heusch, **O. 130,** 89
Eisen, Inhibitoren u. Löslichkeit, Elze u. Fischer, **R. 130,** 189
Elektrochemische Thermodynamik u. Kinetik, **B. 131,** 48
Elektronen, chemisches Potential bei chem. Adsorption u. Katalyse, Boudart, **R. 130,** 182
Elektronenlinsen, regelbare magnetostatische, Ruska, **R. 130,** 125
Elektronenmikrosk. Studium, Sarkar, **O. 130,** 116
Elektroosmose im Wechselfeld, Laszlo, **O. 131,** 18
Elektrophorese, Apparatur, Bockemüller u. Rebling. **R. 130,** 191
— in nichtwässrigen Medien, Hayek, **R. 131,** 111
Elektrophoresestreifen, Proteinnachweis d. Ultraviolettabsorpt., Kimbel. **R. 131,** 176
Elektrophoret. Beweglichkt. v. Kohlenwasserstofftröpfchen, Jordan u. Taylor, **R. 131,** 110
Elinin, physik. Eigenschaften, Dandliker und Moskowitz, **R. 130,** 186
Eloxalschichten, Porigkeit, Kubaschewsky u. v. Krusenstjern, **R. 130,** 189
Emulsionspolymerisation, Kolloidchemie, Jacobi. **R. 130,** 183
Extraktionsausbeute, Smith. **R. 131,** 59

Färben u. Schallwellen, Rath u. Merk. **R. 130,** 68
Farbkörper der Urzeit, Kühn. **T. 131,** 108
Farbstoffe, Entwicklung der künstl. organisch. —, Schaeffer. **B. 131,** 49
Fasern, elektrische Widerstandsmessg., Hersh u. Montgomery. **R. 131,** 57
Fasern, synth. Eigenschaften und Konstitution, Champetier. **R. 131,** 122
— vollsynth., Waschbarkeit, Brennecke. **R. 130,** 68
— Langperioden-Interferenzen bei synth. —, Hess u. Kiessig. **O. 130,** 10
Faserstoffe, natürliche Färbung tier. u. pflanzl. —, Herzog. **R. 131,** 57
Faserquerschnittsfläche, Vibroskop-Methode, Montgomery u. Milloway. **R. 131,** 57
Fehlordnung, Kooperative — in Krystallen, Jagodzinski. **B. 130,** 65
Feinstäube, Koagulation durch Aerosole, Dautrebande, Beckmann u. a. **T. 131,** 108
Feinstaubgeräte, Meinig u. Meldau. **T. 131,** 108
Fest-Körper, Struktur u. Materie, O'Daniel. **B. 130,** 65
Festkörperchemie, Einführung, Hedvall. **B. 130,** 124
Fette, Einheitsmethoden zur Untersuchung, Deutsche Ges. f. Fettwissenschaft. **B. 131,** 49
— Öle und Seifen, Jahresber. ü. Lit., Piskur. **R. 130,** 181
Fettsäuren u. — -ester, Oberflspg. Viskosit. u. a., Gros u. Feuge. **R. 131,** 111
Fettsäuremethylester, Doppelbindungen während Hydrierung, Boelhouwer, Gerkens u. a. **R. 131,** 112
Filme auf Metalloberflächen, Isolierung u. Untersuchung, Nurse u. Wormwell. **R. 131,** 173
Fließeigenschaften, einf. mach. Modelle, Mewes. **O. 131,** 84
Fließgesetze, Ermittlg. mit viskosimetr. Meth., Rost. **T. 131,** 105
Fließkurven u. Relaxationszeiten an Rohr- u. Rotationsviskosimet., Schultz-Grunow u. Weymann. **O. 131,** 61
Fließvorgänge und Verformg., System., Mewes. **O. 130,** 120
Flotation, Weiß-Bleierz, Gründer u. Dulovic. **R. 131,** 177
Flotationsgeschwindigkeit als Funktion d. Teilchengröße, Morris. **R. 130,** 192
Fluorochromfärbung am lebenden Protoplasten, Höfler. **R. 130,** 128
Fluor-Kunststoffe, Horn u. Starck. **R. 131,** 120
Fluorothene, Drahtisolierung, Maddock und Land. **R. 131,** 121
Füllstoffe, „verstärkende" in Kautschuk, Schytil u. Volpers. **O. 130,** 110

Galvanische Metallniederschläge, Raub. **R. 131,** 174
Galvanisierung, vorbereit. Glänzen, Wullhorst. **R. 131,** 173
Gasreinigung, elektrostatisch, Lecuona. **R. 130,** 192
Gelatine-Lösungen, Viskosität v. isoelektr. —, Chos u. Gyani. **R. 130,** 182
Gerbstoffe u. Polyamide, Gustavson u. Holm. **R. 131,** 124
Gerbung, mit polymerisationsfähig. Substanzen, Batzer u. Grunewald. **R. 131,** 117

Getreidekörner, Pigmentschicht, Ziegenspeck. R. 130, 127
Glänzen u. Galvanisierung, Wullhorst. R. 131, 173
Gläser, Zusammenhang zw. Schmelz- u. Einfriertemperatur, Jenckel. O. 130, 64
Glasseiden, Festigkeit u. Drehung, Matthes. R. 130, 187
Glaszustände, Existenzbedingungen, Smekal. B. 130, 65
Glukose u. Fruktose, Trennung durch Adsorbentien, Mowery. R. 131, 112
Glyzerin, Reinigung durch Ionenaustausch, Busby u. Grosvenor. R. 131, 112
Goldsole und Keimmethode Zsigmondys., Wintgen u. Duyster. O. 131, 1
Grenzflächenausbreitung, bei Elektrophorese u. Ultrazentrifuge, Costing. R. 131, 51
Gummifüllstoffe, verstärkende Wirkung, Schytil u. Volpers. O. 130, 110

Haar, gestreckt, Elliott. R. 131, 58
Haare, Dehnungsmechanik, Fuhrmann. R. 130, 185
Haftgrundmetall-Oberflächen, Reininger. R. 130, 189
Härte, Schmierung u. Verschleißfestigkeit, Heidebroek. R. 131, 60
Härtemessung, Einfluß v. Oberflächenfilmen, Späth. R. 130, 188
Härteprüfung an Schwamm- u. Schaumkautschuk, Schiltknecht. R. 130, 67
Harze, als Appreturmittel u. Veredelungsprodukte, Patterson u. Detwiler. R. 131, 59
Harzbasen bei Harzbildung aus Phenol- u. Formaldehyd, Ehlers. O. 131, 137, 145
Hexamethylendiamin u. Formaldehyd, Kräßig. R. 131, 119
Hochmolekulare u. koll. Stoffe, statist. Charakter der Feinstruktur, Hosemann. B. 130, 65
Hochpolymere, thermisches Rückfließen, Smekal. T. 131, 106
Hochpolymere Stoffe, gute u. schlechte Lösungsmittel, Schulz. R. 130, 184
Huminsäuren, Thiele u. Kettner. O. 130, 131
Hungern beim Menschen, Biologie, Keys, Brozek, Henschel, Mickelsen u. a. B. 130, 179

Ionen, Ausfällung an kristallin. Oberfl., Imre. O. 131, 21
Ionen-Austauscher, Selektivität, Austerweil. R. 131, 51
Ionenaustauscher, Waeser. P. B. 131, 41
Isolierfolien, Zellulosetriester, Hofmeier. R. 130, 126

Kaolinit, austauschbare Ionen u. Wasseradsorption, Keenan, Mooney u. Wood. R. 131, 52
Kapillaranalyse, thermische, zur Zerteilung u. Trennung v. Koll., Lauer. O. 130, 176
Kapillarviskosimeter für kleine Strömungsgradienten, Signer u. Berneis. R. 131, 171
Katalysatore, Ammoniak-Synthese, Nielsen u. Bohlbro. R. 131, 115
Katalysatoren, Fischer-Tropsch-Synthese, Shultz, Seligman u. a. R. 131, 115
Kautschuk s. auch Gummi
— „Alfin"-Polymerisat, Morton. R. 131, 117
— diamagnet. Anisotropie v. Naturgummi u. synth. Gummiarten, Weir Toor u. Selwood. R. 130, 126
— Nichtkristall. Copolymere v. synth. K., Gordon u. Taylor. R. 131, 56
— Verstärkg. durch Russ., Sweitzer. R. 131, 118
Keimmethode von Zsigmondy, Wintgen und Duyster. O. 131, 1
Keram. Rohstoffe, Elektrodialyse b. hoh. Spannungen, Chatterjee. R. 130, 187
Kerr-Effekt, Relaxationszeit, Benoit. R. 131, 50
Ketene, Entwicklung auf Fasern, Rath, Meyer u. Bierling. R. 131, 57
Kieselsäure, hochdisperse — für Spinnereien, Dithmar. R. 130, 185
Kieselsäure-Sole, Bryant u. Baxter. R. 130, 182
Koagulation v. hydrophoben Solen, Ag-Halide, Tezak, Matijevic u. Schulz. R. 131, 54
— moderne Auffassg., Hauser. R. 131, 116
— wechselseitig, Barve u. Jambotkar. R. 131, 116
— von Solen, Arsentrisulfid, Kumar u. Bhattacharya. R. 131, 116
Koalinitsuspensionen, Linseis. R. 130, 187
Kohlenstoff ^{14}C in Lebensmittelchemie, Faltings. R. 131, 60
Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd u. Wasser, Kölbel u. Engelhardt. R. 131, 115
Kohleteere, elektronenmikrosk. Studium, Sarkar. O. 130, 116
Kolloide, Zerteilung und Trennung durch therm. Kapillaranalyse, Lauer. O. 130, 176
Kolloid-Teilchen, Doppelschicht, Loeb R. 130, 67
Kolloid-Wissenschaft, Kruyt. B. 130, 177
Kolloidwissenschaft, ein Kapitel Chemie, Rideal. R. 130, 67
Komplexe Natrium-Phenol-Hydroxyde, Ehlers u. Heske. O. 130, 165
Korngrößen von Pulvern, Cremer, Conrad u. a. R. 131, 111
Körnungsanalysen, Rammler u. Glöckner. R. 131, 114
Kornverteilungsnetze u. Oberflächentafeln, Kießkalt. R. 131, 114
Kornverteilungs- u. Verteilungszahlenkurven, Mayer. R. 131, 114
Korrosionsverhütung durch Raumentnebelung, Netz. R. 131, 177
Kristalle, Verdampfung, Knacke u. Wolff. B. 130, 65
Kunstgriffe, techn.; bei physik. Untersuchungen, v. Angerer-Ebert. B. 131, 47
Kunststoffe, Korrosionsbeständigkt., Eifflaender. R. 131, 121
— im Nahrungsmittelgewerbe, Stoeckhert. R. 130, 187
— Weichmacher, Berger. R. 130, 184

Kunststoffe, Weichmacher, zellig u. verschäumt, Schlitt. **R. 131,** 120
— Dispersionen, Hagen. **R. 131,** 56
— Hilfsstoffe, Koerner. **R. 131,** 56
— Industrie, Entwicklungsprobl. d. deutsch. —, Kollek. **R. 130,** 183
Kunststoffproben, physikal. Prüfung kleiner —, Bessant, Dilke u. a. **R. 130,** 184
Kunststoff-Rohstoffe, Greth. **R. 130,** 183
– Spachtelböden, Heinrich. **R. 131,** 121
Kupfer, Oberflächenstruktur v. poliertem —, Leisen. **R. 130,** 190
Kupferdrähte, Prüfg. der Zinnauflagen, Meiswinkel. **R. 130,** 189
Kupferferrocyanidmembran, Halbdurchlässigk., Landsberg. **R. 131,** 50

Lackkunstharze f. Oberflächenschutz, Trimborn. **R. 131,** 121
Latex, Gelieren mit Zinkverbindg., Kraay u. van den Tempel. **R. 131,** 117
Latexmischungen, Verwendg. v. Öl, Lepetit. **R. 131,** 118
Legierungen, Brillouin-Zonen, Witte. **B. 130,** 66
Leichtmetalle, Gefüge beim Drahtziehen, Kostron. **R. 130,** 189
Leichtstoffe u. Leichtstoffanwendung, Hoppe. **R. 131,** 118
Lichtprofilmikroskop für Oberflächenstudien, Tolansky. **R. 131,** 124
Lignin, Chemie, Brauns. **B. 130,** 124
Lithiumseifen in Öl, Feinstruktur u. rheolog. Eigenschft., Hotten und Birdsall. **R. 131,** 54
Lokalelemente, nichtmetallische, Auerbach, W. K. **131,** 104
Luftblasen in Wasser, Cross u. Ryder. **R. 130,** 192
Lumineszenz- u. Adsorption bei Oxyden u. Halogenid, Ewles u. Heap. **R. 131,** 112

Makromolekulare, Weichmachung, Würstlin u. Klein. **R. 131,** 120
– Lösungen, Elastizität, Conseiller. **R. 131,** 120
– Verbindungen, thermisch. Abbau, Hopff. **R. 131,** 118
Mehrfachschichten-Isotherme, Halsey **R. 131,** 113
Membranvorgänge, Ungleichgewichts-Thermodynamik, Staverman. **R. 130,** 180
Metall und Gewebe, Bufe. **R. 131,** 176
Metallfilme, Interferenzfarben bei elektrolyt. abgeschied., Kutzelnigg. **R. 131,** 112
Metallschichten, elektr. Verh. dünner —, Schulze u. Eicke. **R. 131,** 173
Metallseifen als Geliermittel für Kunststoffgele, Parker u. Tritsch. **R. 131,** 124
Metallspritzpistolen, Reininger. **R. 130,** 188
— neuzeitliche, Reininger. **R. 131,** 177
Methylzellulose, adsorpt. Verh. an Polystyrol, Deile, Krämer u. Klaus. **O. 130,** 105
Mikrosomen, Fluochromierung, Drawert. **R. 130,** 190
Mischpolymerisation, Pinner. **R. 130,** 183
Mizellenbildung in Mischlösungen homol. Paraffinkettensalze, Lange. **O. 131,** 96
Molybdäntrioxyd, übermikroskopische Unters., Vidmajer. **O. 130,** 69
Monofluoressigsäure und Monojodessigsäure, Zwischenschichttension gegenüber Wasser, Jasper u. Mayer. **R. 131,** 53
Monomolekulare Schichten, aromatische Verbindg., Giles u. Neustädter. **R. 131,** 174
— Oberflächenpotentiale, Powell u. Alexander. **R. 131,** 54
Montmorillonit-Suspensionen, Thixotropie u. Aufnahmevermögen v. NaOH, Bloch und Gommery. **R. 131,** 54

Natur- und Kunstfasern, Verbesserungsverfahren. Sippel. **R. 131,** 174

Oberfläche, Bestimmg. d. spezif. —, Rose. **R. 130,** 181
Oberflächen, Normung d. techn. —, Schenkel u. Schmidt. **R. 131,** 114
Oberflächenaktive Stoffe in verdünnt. Lösungen, Klevens. **R. 131,** 116
Oberflächenenergie bei kleinsten Teilchen, Herzfeld u. Reed. **R. 130,** 181
Oberflächenfehler in Werkstücken, Stauffer u. Keller. **R. 130,** 126
Oberflächenmessung, Adsorptionsverfahren, Barrer, Mackenzie u. a. **R. 131,** 113
— mit Tastschnittgeräten, Schmidt. **R. 131,** 114
Oberflächenprüfung, Interferenzgerät, Gabler. **R. 130,** 126
Oberflächenschichten, Dicke, Foerster. **R. 131,** 172
Oberflächenspannung, einige Betrachtungen, Buff, **R. 131,** 53
— von Magnesiumoxyd, Jura u. Garland. **R. 131,** 111
Oberflächen-Studium mit Lichtprofilmikroskop, Tolansky. **R. 131,** 124
Oberflächenuntersuchung mit Spitzenzähler, Kramer. **T. 131,** 109
Oberflächenvorgänge, Beobachtg. v. Krystallkugeln, Kossel. **R. 130,** 65
Ölteilchen in Emulsionen, Aggregation, Cockbain. **R. 131,** 116
Organische Chemie, Lehrbuch, Langenbeck, **B. 131,** 47
Oxybenzylalkohol, Komplexe mit Na OH, Ehlers. **O. 130,** 161
Oxyundekansäure, Polykondensationsprodukte, Lombard. **R. 131,** 121

Papierchromatographie, Pollard, McOmie u. a. **R. 131,** 113
— Laboratoriums-Handbuch, Block, LeStrange u. a. **B. 131,** 48
— modifiz. Technik, Schwerdtfeger. **R. 131,** 172
— Rf-Werte, Burma. **R. 131,** 114
— Ursprung, Williams. **R. 131,** 173

Papierelektrophorese u. Papierchromatographie, Kombination, Kickhöfen u. Westphal. R. 131, 172
— von Peptiden, Kickhöfen u. Westphal. R. 131, 172
Paul-Ehrlich-Institut, G. Speyer-Haus, F. Blum-Institut zu Frankfurt a. M., Arbeiten aus dem —, Prigge. B. 131, 110
Pektin u. Carboxymethylzellulose, Natriumsalze, Pals u. Hermans. R. 130, 68
Periodica Chimica, Pflücke u. Hawelek. B. 130, 125
Permeabilitätsstudien mit Fettsäureamiden, Url. R. 130, 127
Permeation, Diffusion und Sorption, Thomas. R. 130, 185
Pflanzenzelle, Küster. B. 131, 49
Phasengleichgewichte i. Systemen aus Hochpolymeren u. Lösungsmittel, Schultz u. Flory. R. 131, 51
Phasenmikrosk. Studien üb. auf Oberfl. schwimmende Teilchen, Katsurai u. Mikawa. W. K. 131, 168
Phenol-Formaldehyd; Harzbasen, Ehlers. O. 131, 137, 145
Phenol-Formaldehyd-Harze, Kern, Dall Asta u. a. R. 131, 119
Physikalisches Taschenbuch, Ebert. B. 131, 47
Physiolog. Chemie, Lehrbuch, Edlbacher u. Leuthardt. B. 131, 48
Plasmaeiweißkörper, die — im Blickfeld des Chemikers, Schultze. R. 130, 68
Plastizität von Festkörpern, athermische, Smekal. T. 131, 106
Plastizitätstheorie, Jung. T. 131, 106
Polarisationsopt. Untersuchg. an Ganglienzellen, Scharf. R. 130, 128
Polyacrylsäureamidlösungen, Streulichtmessungen, Cantow. R. 130, 126
Polyamide, Reakt. mit Gerbstoffen, Gustavson u. Holm. R. 131, 124
Polyester mit Doppelbindungen, Batzer u. Mohr. R. 131, 119
Polymethacrylsäure, Verdünnungsentropie, Eley, Saunders u. a. R. 130, 66
Polypeptidkette der Proteine, Abstände u. Winkel, Corey u. Donohue. R. 130, 186
Polyreaktionen, Zusammenhänge und Abgrenzen, Hultzsch. R. 130, 184
Polysaccharid-Pyrogen aus Colibakterien, Lüderitz u. Westphal. R. 130, 191
Polyurethane, Chemie u. Verarbeitung, Höchtlen. R. 130, 184
Polyvinylacetate, Staudinger u. Häberle. R. 131, 118
Polyvinyl-Acetat-Lösung, Viskosität, Ferry u. Foster. R. 131, 121
Polyvinyl-acetylacetate, Staudinger und Häberle. R. 130, 183
Polyvinylalkohol-Membranen, osmotische Messungen, Hookway u. Townsend. R. 131, 172
Polyvinylbutyral, Schulz u. Müller. R. 130, 183
Polyvinylchloride, Staudinger u. Häberle. R. 131, 118
Porengrößen pflanzl. Zellwände, Volz. R. 131, 124
Primula officinalis, Protoplasmatik, Cholnocky. R. 131, 176
Produktion Lactopren EV. halbtechn., Howerton, Dietz u. a. R. 131, 117
Proteine, Chemie und Biologie, Haurowitz. B. 130, 179
— u. Netzmittel, Goddard u. Pethica. R. 130, 186
— Sorption pol. Gase, Benson u. Seehof. R. 130, 186
Proteinmoleküle, Entstehung im Protoplasma, Neugebauer. R. 130, 187
Protoplasmaströmung, Umrath. R. 131, 176
Pulvermetallurgie, Behesovsky. R. 130, 190

Quantitative Analyse, Brunck u. Lissner. B. 130, 125

Reaktionskinetik und Mechanismen, Frost u. Pearson. B. 131, 109
Reaktions-Kinetik v. Ionen an kristallin. Oberfl., Imre. O. 131, 21
Refraktometrisches Hilfsbuch, Roth und Eisenlohr. B. 130, 125
Reibung und Oberflächenfilme, Bowden. R. 131, 60
Reibungsgesetz nicht-newtonscher Flüssigkeiten, Pawlowski. O. 130, 129
Reinigungsmittel, experiment. Grundlagen, Kopaczewski. B. 130, 66
Relaxationszeiten aus Schwingungsdauern und Rückprallelastizität, Jenckel. T. 131, 105
Reyon u. Zellwolle, Mikrostruktur, Elöd u. Rauch. R. 131, 58
Rheolog. Verteilungsfunktionen, Gross. O. 131, 161
Rheologische Vorgänge als mechan.-thermodynam. Problem, Pawlowski, O. 131, 11
Ribo- u. Desoxyribo-Nukleinsäure, Trennung, Deimel u. Maurer. R. 130, 190
Rohkautschuk, Verunreinigungen, Heinisch. R. 131, 118
Rotationsviskosimeter, neues, Boedeker. T. 131, 106
Ruße in Kautschukindustrie, Kirchhof R. 130, 67
Rußteilchen auf Fasern, Hart u. Compton. R. 131, 175

Sandformen, Gefügeaufbaubilder, Reitmeister. R. 131, 176
Schallimpulse mit ferromagnet. Sedimenten, Rust. O. 131, 158
Schaumkonsistenz, Messung, Scott und Thompson. R. 131, 115
Schaumlöschmittel und Wärmestrahlung, French. R. 130, 192
Schichtdickenbestimmung, Metallüberzüge auf Al., Wiederholt u. Kaspras. R. 130, 190
Schichtdickenmessungen mit β-Strahlen, Berthold. R. 131, 172

Schlickbildung, Lüttmer. W.K. **131,** 38
Schmetterlingsschuppen, elektronenmikroskop., Lippert u. Gentil. **R. 130,** 127
Schmierflüssigkeiten, Verhalten, Heidebroek. **R. 131,** 60
– Zähigkeitsänderungen bei mech. Beanspruchg., Häußler. **B. 131,** 49
Schmieröle, Polarität u. Filmfestigkeit. Dierichs u. Thieme. **R. 131,** 176
Schmierung von Gleitflächen, Viskosität u. Druck, Kochanowsky. **O. 131,** 74
— und Verschleiß bei Gleitreibung, Heidebroek. **R. 131,** 60
Schmutzhaftung an Textilfasern, Compton u. Hart. **R. 131,** 174
Schwammeisen aus Anaconda, Frick. **R. 131,** 177
Schwefelsole, Stabilität v. monodisp. —, Dinegar u. Smellie. **R. 131,** 174
Sedimentation, Theorie, Kynch. **R. 131,** 110
Sedimentationsapparat, neuer, Kändler u. Miller. **O. 130,** 172
Sedimentationsversuche, scharfe Grenzfläche, Kegeles. **R. 130,** 191
Seidenfibroin, Bindg. v. Ammoniak, Marshall u. Moore. **R. 130,** 128
Seifen, Mizellbildung, Kaufman u. Singleterry. **R. 131,** 54
Selbstdiffusionskoeffizienten v. Flüssigkeiten, Graupner u. Winter. **R. 130,** 66
Serumalbumin u. Zinkionen, Gurd u. Goodman. **R. 131,** 175
Serumalbuminpräparate, opt. u. morphol. Untersuchung., Low u. Weichel. **R. 131,** 175
Serum-Eiweißfraktionen bei Papierelektrophorese, Röttger. **R. 130,** 190
Serumpeptidase, papierchromatogr. Nachweis, Hanson u. Wenzel. **R. 130,** 128
Serum- u. Plasma-Proteine, Lewin. **R. 131,** 175
Serumproteine, Bindg. v. Quecksilber, Thomsen. **R. 130,** 191
Silica u. Silikatmineralien, basenaustauschende — Kapazität, Ganguly. **R. 131,** 50
Silikagele, Adsorptionsstudium, Nordstrand, Kreger u. a. **R. 131,** 112
Siliziumkarbidkristalle, Verma. **R. 131,** 52
— Oberflächenformen, Buckley. **R. 131,** 52
Siliziumkunststoffe, Nitzsche. **R. 131,** 56
Sintertonerde u. Korrosion, Jäger u. Krasemann. **R. 130,** 188
Sinterwerkstoffe, elektr. Kontakte, Meyer. **R. 130,** 188
Sol-Gel-Umwandlung, Jeoffrey u. Bhattacharya. **R. 130,** 182
Sorptionshysteresis, Foster. **R. 131,** 114
Spannungsrelaxation von Fasermaterialien, Meßgeräte, Kubu. **R. 131,** 58
— von Fasermaterialien, Kubu u. Montgomery. **R. 131,** 58
Spateisenstein, Zerkleinerungsmaschine, Meinecke. **R. 130,** 192
Spermatozoen, elektronenopt., Hug, Lippert u. Fischer. **R. 131,** 176
Spezialseifen, Boley. R. 131, 123
Spezifische Wärme kleiner Teilchen b. tief. Temperat., Jura u. Pitzer. **R. 131,** 111
Spodumenerze, Banks, McDaniel u. a. **R. 131,** 124
Stärke, Amylopektin-Phosphate u. Kleistereigenschaften, Rüggeberg. **T. 131,** 170
— Korngröße, Kornoberfläche und Korngewicht, Hanssen, Dodt u. Niemann. **O. 130,** 19
— Wasserstoffbindung u. Eigensch. u. Reaktionsfähigkeit, Samec. **T. 131,** 170
Stärkeabbau, Grundlagen des thermischen —, Ulmann. **O. 130,** 31
Stärkeforschung, neuere Ergebnisse, Husemann, **T. 131,** 170
Staub und Bildung d. Sedimentationsgesteine, Correns. **T. 131,** 107
— in Großindustrie, Dietrich. **T. 131,** 108
Stäube, explosive, Geck. **T. 131,** 108
Staubfeine Verteilungen u. Weltentstehungstheorien, Jordan. T. 131, 107
Staubgeräte, Systematik, Meinig u. Meldau. **T. 131,** 108
Staubkoagulation durch Aerosole, Dautrebande, Beckmann u. a. **T. 131,** 108
Staubmeßverfahren, Vereinfachung, Avy. **T. 131,** 108
Staubtechnische Probleme in Getreidemühlen, Nagel. **T. 131,** 108
Staubteilchen, Bewegung in Gasen, Guthmann. **R. 131,** 177
Streulichtintensitätsmessung nach Brice, Mommaerts. **R. 130,** 126
Strömung von Gasen in porös. Stoff., Barrer u. Crowe. **R. 131,** 52
Strömung in engen Kapillaren, Henniker. **R. 131,** 172
Strömungen normal-zäher Stoffe, Berechnung, Tilmann. **O. 131,** 66
Struktur des freien Moleküls, Stuart. **B. 131,** 46
Styrol, Suspensionspolymerisation, Kaghan und Shreve. **R. 131,** 120
Sulfamide in Benzol u. Naphthalin, Assoziation, Scheele u. Hartmann. **O. 131,** 126
Sulfatierung u. Sulfonierung, Paulson. **R. 131,** 123
Suspensionen, Teilchenbeweg. in gescherten —, Manley u. Mason. **R. 131,** 171
Symmetrielehre, Kristall-, Fournier- und Pattersonraum, Niggli. **B. 130,** 65

Tagungsbericht: Rheologie, Ber. über Arbeitssitzung, März 1953, Müller. **T. 131,** 105
— Staubtechnik, Bericht üb. Tagung, März 1953, v. Eichborn. **T. 131,** 107
— Stärketagung, April 53, in Detmold, Rüggeberg. **T. 131,** 170
Technische Kunstgriffe bei physik. Untersuchungen, v. Angerer-Ebert. **B. 131,** 47
Teilchenbewegungen in Suspensionen, Manley u. Mason. **R. 131,** 171
Textilchemie, Lehrbuch, Rath. **B. 130,** 178
Textilfasern, hohe Preßdrucke, Busse. **R. 131,** 122

Textilfasern, elektrostatische Aufladung, Götze, Brasseler u. a. **R. 131,** 121

Textilfasern, Beschmutzung, Compton und Hart. **R. 131,** 174

— elektrostatische Aufladung, Götze, Brasseler u. a. **R. 131,** 174

— Sorption synth. oberfl.-aktiv. Verbindungen, Weatherburn und Bayley. **R. 131,** 59

Textil-Materialien-Standards, 1951 und 1952, ASTM. **B. 130,** 179

Textilveredlung u. Licht, Weber. **R. 131,** 59

Thixotrope Gele, Lichtstreuung, Prasad, Subramanian u. a. **R. 131,** 54

Tone, Kationenaustausch, Ganguly u. Mukherjee. **R. 131,** 111

— Mineralbestand, Radczewski u. Rath. **R. 130,** 188

Tone, Wirkung v. Gerbstoffen, White. **R. 130,** 188

Tonmineralien, Kleinwinkelstreuung, Hofmann u. Nemetschek. **O. 130,** 83

Tonoplastenmembran, Farbionenpermeabilität, Höfler. **R. 130,** 128

Tonsuspensionen, Fließen, v. Engelhardt. **T. 131,** 107

Translationsgruppen in n-Dimensionen, Hermann. **B. 130,** 65

Tröpfchenbildung an Ionen in Wasserdampf, Pollermann. **R. 131,** 50

Verbesserungsverfahren f. Natur- und Kunstfasern, Sippel. **R. 131,** 174

Verdampfung, Probleme, Knacke, Stranski u. a. **R. 131,** 110

Verformung und Fließvorgänge, Systemat., Mewes. **O. 130,** 120

Vinylchlorid, Polymerisation, Bankoff und Shreve. **R. 131,** 120

Vinyltrichlorsilan u. Vinyltriäthoxysilan, Reaktion, Wagner, Bailey u. a. **R. 131,** 119

Vinylverbindungen, Stabilisierung, Mack, **R. 131,** 117

Virus, Größe u. Gestalt d. Kartoffel-Y—V., Schramm. **R. 130,** 127

Viskosereyon, Fällbäder, Pariaud u. Ferrier. **R. 131,** 117

Viskosimeter, neues Rotations-Visk., Boedeker. **T. 131,** 106

Viskosimetrie, Methode d. schwingend. Hohlkörpers, Knappwost. **R. 130,** 190

Viskosität und Assoziationsgrad, Tyuzyo. **O. 131,** 40

– Druckabhängigkeit u. Schmierung von Gleitflächen, Kochanowsky. **O. 131,** 74

— von Emulsionen, Neogy u. Gosh. **R. 130,** 182

— nicht-newton. Flüssigkt.; Reibungsgesetz, Pawlowski. **O. 130,** 129

– und Struktur organischer Verbindung, Hugel. **O. 131,** 4

Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung u. Einheitlichkeit, Meyerhoff. **R. 131,** 172

Vitalfärbung d. Pflanzenzellen, Küster. **R. 130,** 190

Waschmittel, Bewertung, Harris. **R. 131,** 123

— Rohmaterialien synthet. —, Bramston-Cook. **R. 131,** 124

— synth., Stüpel. **R. 130,** 186; **131,** 58

Wasch- und Reinigungsmittel, Manneck. **B. 130,** 66

Weichmachung v. Makromolekularen, Würstlin u. Klein. **R. 131,** 120

Wolle, Aufnahme v. Chlorwasserstoff, Larose. **R. 131,** 122

— Einwirkg. salpetr. Säure, Hirsch. **R. 130,** 184

— Färben, Casty. **R. 130,** 185

— phys. Eigenschaften, Schwab. **R. 130,** 185

Wolle, elektronenmikrosk. Untersuchg., Manoque u. Elliott. **R. 131,** 175

Wollfett in Emulsionen, Tiedt u. Trutter. **R. 131,** 116

Wollkeratin, Reduktion durch Cystein, Kubu u. Montgomery. **R. 131,** 58

Zähfeste u. firmviskose Stoffe, Torre. **T. 131,** 107

Zellbestandteile, isoelektr. Punkt, Schwantes. **R. 130,** 127

Zelleinschlüsse lebender Gewebe, Perner. **R. 130,** 192

Zellsaft, „fester", Härtel. **R. 131,** 176

Zellulose, Dampfaufnahme, Richter, Herdle u. a. **R. 131,** 55

— Einwirkung v. Kathodenstrahlung, Saeman, Millett u. Lawton. **R. 131,** 55

— Vertlg. v. Ionen zw. — u. Elektrolytlösungen, Farrar u. Neale. **R. 131,** 55

— Vorbehandlg. vor Acetylierg., Malm, Barkay u. a. **R. 131,** 55

— u. Derivate, Lichtabsorption, Treiber. **O. 130,** 39 Berichtig. **131,** 46

— u. Reyon, Mikrostruktur, Elöd u. Rauch. **R. 131,** 58

Zellulosen, Acetylierung v. Inclusions- —, Staudinger u. Döhle. **R. 131,** 56

– micellar. od. makromol. Bau, Staudinger, In den Birken u. a. **R. 131,** 55

— Übergang von nat. in merceris. —, Staudinger u. Döhle. **R. 131,** 56

Zellwand verkies. Hölzer, Eicke. **R. 130,** 192

Zellwände, Fluoreszenzmikrosk. Untersuchg., Kisser u. Wittmann. **R. 130,** 128

– Porengröße pflanzlicher –, Volz. **R. 131,** 124

Zink u. Zinkleg., Oberflächenbeh., Bayer. **R. 130,** 190

Zuckerlösung, Viskositätsparameter, Zimmermann, jr. **R. 131,** 110

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen

von

Prof. Dr. phil. Dr. med. SIEGFRIED KOLLER, Mainz

3., ergänzte Auflage. VIII, 73 Seiten mit 6 Abbildungen und 15 Tafeln. 1953. Geb. DM 18,—

Angesichts der immer größer werdenden Bedeutung der statistischen Arbeits- und Forschungsmethoden auf allen Gebieten der Wissenschaft, Technik und Organisation und der andererseits oft bestehenden Unmöglichkeit längerer Formelberechnungen erfüllt das nunmehr in 3. Auflage vorliegende Werk alle Anforderungen, die an ein praktisches und modernes Hilfsmittel des Statistikers gestellt werden müssen. Dazu trägt besonders die Möglichkeit bei, statistische Zahlen nach dem Materialumfang durch rasches einfaches Ablesen an einer graphischen Tafel zu beurteilen.

Die Beurteilung statistischer Zahlen ist heute eine alltägliche Aufgabe nicht nur von Wissenschaftlern, sondern auch gerade von Männern des praktischen Lebens. So ist das vorliegende Buch für den reinen Statistiker ebenso unentbehrlich wie für den Mediziner, Biologen, Naturwissenschaftler, Mathematiker, Techniker, Ingenieur, Versicherungsbeamten, Wirtschaftler und Soziologen. Es sollte daher auch in keiner der einschlägigen Bibliotheken fehlen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung

von Priv.-Doz. Dr. med. FRITZ HEEPE

Wissenschaftlicher Assistent der Univ.-Kinderklinik Göttingen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 61)

XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. und 13 Tabellen. 1953. Brosch. DM 30,—, geb. DM 32,—

In dem vorliegenden Band der Wissenschaftlichen Forschungsberichte werden die zahlreichen bisher für die klinische Diagnostik empfohlenen Kolloid-Labilitätsreaktionen des Blutes unter einer einheitlichen Schau zusammengestellt und geordnet, ihre gemeinsamen Züge entwickelt, die mit ihnen bisher gewonnenen Resultate dargelegt und ihr Reaktionsmechanismus und die Möglichkeiten und Grenzen ihrer praktischen Anwendbarkeit aufgezeigt.

Aus dem Inhalt:

Die Entwicklung der Kolloidstabilitätsprüfung des Blutes zur diagnostischen Methode — Prinzip und Wesen der auf Eiweißkoagulationsveränderungen beruhenden Bluteiweißreaktionen (direkte Labilitätsreaktionen) — Eiweißfällungsreaktionen im Serum — Eiweißfällungsreaktionen im Plasma — Nicht auf Eiweißkoagulationsveränderungen beruhende Bluteiweißreaktionen (indirekte Labilitätsreaktionen) — Spezifische serodiagnostische Methoden als Labilitätsreaktionen — Der allgemeine Mechanismus der Labilitäsreaktionen — Die allgemeine Reaktionsweise der Kolloid-Labilitätsreaktionen — Literaturübersicht (4500 Schrifttumszitate).

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

AUG - 4 1953

LED IN STACKS

Was geht in der Welt der Wissenschaft vor?

DIE UMSCHAU

gibt Ihnen die Antwort auf diese Frage. Seit über 50 Jahren arbeitet die UMSCHAU an der großen und mit der fortschreitenden Verbreiterung der Wissensgebiete immer wesentlicher werdenden Aufgabe, jedem geistig Interessierten über seine beruflichen Spezialkenntnisse hinaus zu Überblick und wirklich allgemeiner Bildung zu verhelfen.

Aus der Fülle der neuen Erkenntnisse bietet die UMSCHAU eine sorgfältige Auswahl des Wesentlichen.

Einige Aufsätze und Themen:

Neue Erkenntnisse der modernen Virusforschung

Kybernetik — ein neuer Weg in das Grenzgebiet zwischen Technik und Biologie

Mikroorganismen in der chemisch-pharmazeutischen Industrie

Organische Kieselsäure-Verbindungen in Pflanzen

Erzeugung von Antibiotika mit gewünschten Eigenschaften

Die Fermente im Boden als Maßstab seiner biologischen Aktivität und Fruchtbarkeit

Moderne Acetylenchemie

Struktur und Bildungswärme der Legierungen

Wer über alles Neue in Naturwissenschaft, Medizin und Technik verständlich, objektiv und sorgfältig, dabei doch interessant und konzentriert laufend unterrichtet sein will, der liest

„DIE UMSCHAU" in Wissenschaft und Technik

Bezugspreise: Einzelheft im Jahresabonnement DM 1,65, bei kürzerem Bezug DM 1,75, für Studenten im Abonnement DM 1,40

Fordern Sie bitte kostenloses Probeheft unter Hinweis auf diese Anzeige

UMSCHAU-VERLAG **FRANKFURT/MAIN**